



Etude du procédé de foisonnement en continu des milieux modèles : interaction formulation-procédé sur les propriétés du produit fini

Issa Narchi

► To cite this version:

Issa Narchi. Etude du procédé de foisonnement en continu des milieux modèles : interaction formulation-procédé sur les propriétés du produit fini. Alimentation et Nutrition. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008. Français. NNT : . tel-00731308

HAL Id: tel-00731308

<https://theses.hal.science/tel-00731308>

Submitted on 12 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D.U. : 1893

Année 2008

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

CLERMONT UNIVERSITES

**ECOLE DOCTORALE
DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA SANTE
N° d'ordre : 489**

THESE

Présentée à l'Université Blaise Pascal pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Génie des Procédés Alimentaires)**

Issa NARCHI

**Etude du procédé de foisonnement en continu des milieux modèles :
Interaction formulation-procédé sur les propriétés du produit fini**

Soutenue publiquement le 4 décembre 2008 devant le jury composé de :

Président	: Claude Gilles DUSSAP	<i>Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd</i>
Rapporteurs	: Jack LEGRAND	<i>Professeur, GEPEA-CRTT, Saint-Nazaire</i>
	Jean Luc COURTHAUDON	<i>Professeur, Université d'Angers, Angers</i>
Examineurs	: Camille MICHON	<i>Professeur, AgroParisTech, Massy</i>
	Gholamreza DJELVEH	<i>Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd</i>
	Christophe VIAL	<i>Maître de Conférences, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd</i>

Directeur de thèse : Gholamreza DJELVEH

**Laboratoire : Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique
Université Blaise Pascal, 24 av des Landais, B.P. 206, F-63174, Aubière Cedex, France**

Résumé

Les travaux réalisés concernent l'opération de foisonnement en continu. Les résultats ont montré que la modification de la conduite de l'opération lors de l'ajout d'ingrédients dans une formulation doit tenir compte de trois effets à conditions opératoires fixées : l'augmentation de la viscosité de la matrice qui favorise la rupture des bulles mais réduit la capacité à incorporer le gaz ; l'augmentation éventuelle de l'élasticité qui favorise la stabilisation des bulles en inhibant la coalescence, mais rend la rupture plus difficile ; les interactions protéines-polysaccharides qui peuvent favoriser ou défavoriser la stabilisation du gaz. Le rotor-stator n'est pas le disperseur le plus efficace ; son efficacité est proche de celle de la colonne de foisonnement qui permet en plus d'obtenir des bulles plus petites. La méthode d'analyse dimensionnelle permettant le calcul des contraintes à appliquer afin de maintenir d_{32} constant lors de l'extrapolation d'un foisonneur a pu être validée.

Mots-clés : foisonnement, milieu modèle, formulation, procédé, mousse

Abstract

This work relates to the continuous foaming operation. Results showed that the modification of the operation control after the addition of ingredients in the formulation must take into the account three effects for fixed operating conditions: the increase of the matrix viscosity which supports bubbles break up but reduce the capacity of gas incorporation; the possible increase of the elasticity which supports bubbles stabilization by inhibiting the coalescence, but makes the break up more difficult; protein-polysaccharides interactions can support or disadvantage gas stabilization. Rotor-stator is not the most efficient for gas dispersion; its efficiency is very close to that of the foaming column. This allows to obtain smaller bubbles. Analysis based on dimensional method that allows to calculate the shear rate to be applied in order to maintain d_{32} constant during the extrapolation, was validated.

Keywords: foaming, model media, formulation, process, foam

Table des matières

Introduction	1
Synthèse Bibliographique Chapitre I	5
I.1) Principe de formation des mousses : généralités	6
I.1.1) Définition et caractéristiques des mousses alimentaires	6
I.1.2) Instabilité d'une mousse	8
I.1.2.1) Le drainage	9
I.1.2.2) Le crémage	9
I.1.2.3) Le disproportionnement	10
I.1.2.4) La coalescence	10
I.1.3) Processus de stabilisation des mousses	11
I.2) Influence de la composition de la formulation sur les propriétés des mousses alimentaires	13
I.2.1) Influence des propriétés de la phase continue sur la dispersion de gaz	13
I.2.2) Rôle des protéines et des surfactants aux interfaces gaz-liquide	15
I.2.2.1) Généralités	15
I.2.2.2) Les agents moussants : protéines et surfactants	15
I.2.2.3) Interactions protéine-surfactant aux interfaces gaz-liquide	19
I.2.3) Influence des interactions protéine-polysaccharide sur la dispersion de gaz	20
I.2.4) Les polysaccharides utilisés dans ce travail : guar, xanthane et pectine	23
I.2.4.1) Guar – E 412	23
I.2.4.2) Xanthane – E 415	24
I.2.4.3) Pectines – E 440	26
I.2.5) Gélatine	27
I.2.6) Sucres	28
I.2.7) Effet de la présence de particules solides sur les propriétés de la mousse	30
I.3) Le foisonnement : procédé et équipements	33
I.3.1) Analyse du procédé de l'opération de foisonnement en continu	34
I.3.1.1) Approche énergétique à l'échelle du foisonneur	34
I.3.1.2) Approche mécanique à l'échelle du foisonneur	37
I.3.1.3) Cas particulier du régime laminaire	38

I.3.1.4) Exemples d'applications en régime laminaire	39
I.3.1.5) Approche à l'échelle de la bulle	42
I.3.2) Equipements et installations pour le foisonnement	47
I.3.2.1) Procédés en batch ou en discontinu	47
I.3.2.2) Procédés en continu	49
I.3.2.2.1) Echangeurs à surface raclée	49
I.3.2.2.2) Colonne de foisonnement (CF)	53
I.3.2.2.3) Système rotor-stator à dents	55
I.4) Conclusions de la synthèse bibliographique	58
 Matériels & Méthodes	
Chapitre II	61
II.1) Composition et préparation des milieux modèles	62
II.1.1) Sirop de glucose	62
II.1.2) Agents de surface	62
II.1.3) Polyacrylamide	63
II.1.4) Polysaccharides	64
II.1.5) Gélatine	64
II.1.6) Particules solides : silice	65
II.1.7) Préparation des milieux modèles	65
II.2) Appareillage de foisonnement	65
II.2.1) Colonne de foisonnement (CF)	65
II.2.2) Rotor-stator (RS)	67
II.3) Caractérisation des milieux modèles	68
II.3.1) Propriétés rhéologiques	68
II.3.2) Tension de surface	69
II.3.3) Masse volumique	69
II.4) Détermination de la qualité des milieux foisonnés	70
II.4.1) Densité des mousses	70
II.4.2) Détermination de la viscosité du mélange gaz-liquide	71
II.4.3) Taille et distribution des tailles des bulles	72
II.4.3.1) Détermination de la taille et de la distribution des bulles	72
II.4.3.2) Calcul de l'incertitude sur la taille moyenne des bulles	73
II.4.3.3) Analyse à l'aide du nombre de Weber	74

II.4.4) Evolution du système au cours du temps	74
II.4.5) Etude structurale des mousses par microscopie confocale	75
II.4.5.1) Marquage des protéines	75
II.4.5.2) Marquage du guar et de la pectine	76
II.4.5.3) Marquage du xanthane	76
II.4.5.4) Vérification et rendement des greffages	76
II.4.5.5) Observation des mousses	77
II.5) Etude de l'échange thermique dans les dispositifs de foisonnement	79
II.5.1) Appareillage utilisé	79
II.5.2) Bilan thermique	80
II.5.3) Détermination de la capacité calorifique	82
II.6) Visualisation des phénomènes de dispersion de gaz : rupture et coalescence	84

Résultats & Discussion

Première Partie

Effet de la formulation sur le foisonnement	Chapitre III	85
III.1) Choix de la matrice de base des milieux modèles		86
III.1.1) Influence de la quantité de poudre et de la température sur la viscosité du sirop		86
III.1.2) Dispersion du gaz dans des formulations sans agents de surface		89
III.2) Effet de l'ajout des agents de surface dans la matrice de sirop de glucose		94
III.2.1) Analyse des propriétés rhéologiques et interfaciales de ces matrices		94
III.2.2) Foisonnement des milieux modèles contenant des agents de surface		96
III.2.2.1) Milieux modèles contenant un seul agent de surface		97
III.2.2.2) Milieux modèles contenant un mélange d'agent de surface		101
III.3) Effet de la viscosité de la matrice sur le foisonnement en continu		103
III.3.1) Effet de la viscosité de la matrice sur l'incorporation de la phase gaz		104
III.3.2) Effet de la viscosité de la matrice sur le diamètre et la distribution des tailles de bulles		104
III.4) Effet de l'élasticité de la phase continue sur le foisonnement en continu		106
III.4.1) Effet de l'addition du PAA sur les propriétés de la matrice		106
III.4.2) Effet de l'élasticité de la matrice sur l'efficacité du foisonnement		110
III.4.3) Effet de l'élasticité de la matrice sur la taille et la distribution des tailles de bulles		

III.5) Effet des mélanges de protéines-polysaccharides sur le foisonnement en continu des produits alimentaires	121
III.5.1) Analyse des propriétés rhéologiques et interfaciales des milieux modèles	121
III.5.1.1) Milieux modèles contenant des polysaccharides seuls	121
III.5.1.2) Milieux modèles contenant un mélange protéines-polysaccharides	124
III.5.1.3) Discussion sur l'effet de l'ajout des polysaccharides dans les milieux modèles sur les propriétés de la matrice	126
III.5.2) Analyse des expériences de foisonnement en continu	128
III.5.2.1) Foisonnement des milieux modèles contenant un polysaccharide seul	128
III.5.2.2) Foisonnement en continu des milieux modèles contenant un mélange protéine-polysaccharide	130
III.5.2.3) Discussion sur l'influence des interactions protéine-polysaccharide sur le foisonnement en continu des milieux modèles	133
III.6) Influence de l'ajout des particules solides sur le foisonnement en continu des milieux modèles	139
III.6.1) Analyse des propriétés rhéologiques du milieu modèle	139
III.6.2) Analyse de l'influence de la présence de particules solides sur le foisonnement	140
III.7) Analyse de l'influence de la formulation sur le foisonnement à l'aide du nombre de Weber	143
III.7.1) Milieu modèle à base de sirop de glucose en présence de surfactant	143
III.7.2) Analyse du foisonnement en continu des milieux modèles viscoélastiques à l'aide du nombre de Weber	144
III.7.3) Analyse du foisonnement en continu des milieux modèles contenant des polysaccharides à l'aide du nombre de Weber	145

Résultats & Discussion Deuxième Partie

Effet de la géométrie du foisonneur (CF vs RS)

sur le foisonnement des milieux modèles Chapitre IV 149

IV.1) Etude du transfert thermique : comparaison entre l'unité rotor-stator et la colonne agitée à faible entrefer	150
IV.1.1) Cas du régime turbulent : expériences mettant en jeu de l'eau	150
IV.1.2) Cas du régime laminaire : expériences mettant en jeu l'huile HV45	152

IV.2) Foisonnement des milieux modèles : comparaison entre une unité rotor-stator et une colonne agitée à faible entrefer	154
IV.2.1) Influence du dispositif de foisonnement sur l'incorporation de la phase gaz pour un rapport G/L constant	154
IV.2.1.1) Comparaison de l'efficacité de foisonnement à débit constant	154
IV.2.1.2) Comparaison de l'efficacité de foisonnement pour un même temps de passage	155
IV.2.2) Influence du dispositif de foisonnement sur la taille et la distribution des tailles de bulles pour un rapport G/L constant	156
IV.2.2.1) Comparaison de la taille et la distribution des tailles de bulles à débit constant	156
IV.2.2.2) Comparaison de la taille et la distribution des tailles de bulles à temps de passage constant	157
IV.2.3) Influence du dispositif de foisonnement en fonction du rapport G/L	157
IV.2.3.1) Etude de l'évolution de l'efficacité de foisonnement en fonction du rapport G/L	158
IV.2.3.2) Comparaison de la taille et la distribution des tailles de bulles	159
IV.2.4) Influence du choix du dispositif de foisonnement sur la stabilité des mousses	160
IV.2.5) Analyse des résultats obtenus par les deux dispositifs de foisonnement à l'aide du nombre de Weber	162
IV.2.6) Influence du choix du dispositif de foisonnement sur la rhéologie des mousses	162
IV.2.7) Effet croisé du dispositif et de la viscoélasticité	163
IV.2.8) Effet croisé du dispositif et des interactions protéines-polysaccharides et WPI-gélatine	164
IV.2.9) Comparaison de la consommation énergétique entre les deux dispositifs	165
IV.2.10) Conclusions sur l'étude comparative	167
IV.3) Essais préliminaires de visualisation de l'effet de l'agitateur sur la rupture et de la coalescence dans CF	168
Conclusions et perspectives	173
Références	177

Notations principales

Nombres adimensionnel

Ca	nombre capillaire
Ne	nombre de Newton
Re	nombre de Reynold
Ta	nombre de Taylor
We	nombre de Weber
We _{cr}	nombre de Weber critique

Symboles grecs

γ	gradient de vitesse (s ⁻¹)
Γ	excès de surface (mol/m ²)
ε	fraction volumique de la phase dispersée
ε_{\max}	fraction volumique théorique maximale
Φ	taux de foisonnement
Φ_{\max}	taux de foisonnement maximum
η	viscosité de la phase continue (Pa.s)
μ	viscosité apparente moyenne (Pa.s)
ρ_L	masse volumique du liquide (kg/m ³)
ρ_m	masse volumique de la mousse (kg/m ³)
σ_L	tension de surface (N/m)
σ	écart-type sur le taille des bulles (m)
τ	temps de séjour (s)
Π	pression de surface (N/m)

Abréviations

DSC	analyse enthalpique différentielle
CF	colonne de foisonnement à faible entrefer
Eff	efficacité
ESR	échangeur à surface raclée
G/L	gaz/liquide
RS	rotor-stator
TPM	tour par minute
T80	tween 80
WPI	protéines sériques
NaCN	caséinates de sodium

Caractères latins

A	surface (m^2)
C	couple mesuré sur l'axe (N.m)
D	diamètre du rotor ou de l'agitateur (m)
$d_{3,2}$	diamètre moyen en surface ou diamètre de Sauter (m)
$d_{4,3}$	diamètre moyen en volume (m)
E_D	énergie dissipée pendant le foisonnement en batch(J)
L	débit volumique de matière première ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
G	débit volumique de gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
G'	module de conservation ou élastique (Pa)
G''	module de perte ou visqueux (Pa)
h	épaisseur du film interfacial (m)
k	indice de consistance ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)
K_p	constante de puissance
K_S	constante de gradient de vitesse
L	longueur de la zone agitée (m)
n	indice d'écoulement
N	vitesse d'agitation (m)
P	pression (Pa)
P_{exp}	puissance consommée (W)
pI	point isoélectrique
ΔP	pression de Laplace (Pa)
r_s	rayon de stator (m)
r_0	rayon caractéristique de l'analogie de Couette (m)
r^*	rayon caractéristique de l'analogie de Couette (m)
t_s	temps de séjour réel de la mousse dans le foisonneur (s)
$\tan(\delta)$	tangente de perte
U	énergie interne du système (J)
u	vitesse locale ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
v	vitesse moyenne ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
V	volume utile du foisonneur (m^3)
V_0	volume initial de matière première (m^3)

Introduction

Introduction

Les mousses alimentaires sont des aliments élaborés que nous consommons principalement en entrée (mousses de foie de volailles, de légumes, de poisson ...) ou en dessert (mousses au chocolat, de fruit, de yaourt, crème fouettée ...). Notre imaginaire leur confère volontiers de nombreuses qualités, telles que légèreté et souplesse. On distingue classiquement les mousses « salées » (à base de viande, poisson, légumes) et les mousses « sucrées » (produits laitiers, de confiserie et de pâtisserie) des mousses « acides » (à base de yaourt ou de fruits). Les mousses alimentaires constituent en fait un sous-ensemble des aliments connus sous la dénomination de *produit foisonné* ou *produit aéré* (Dickinson, 1996 ; Campbell et Mougeot, 1999). Ces produits sont élaborés au cours d'une opération unitaire du Génie Alimentaire qui consiste à disperser une phase gaz par battage ou fouettage, sous forme de fines bulles dans une matière première liquide ou pâteuses.

Les aliments foisonnés sont extrêmement répandus dans les pays occidentaux surtout depuis les années 1980 et 1990, le consommateur ignorant bien souvent qu'il est confronté à ce type de produit. Ainsi la crème glacée et les sorbets sont des produits foisonnés qui comportent jusqu'à 50% d'air en volume. Les principaux produits foisonnés sont résumés dans l'article de Campbell et Mougeot (1999) qui précise la quantité typique d'air incorporé dans chaque produit.

Du point de vue physico-chimique, les produits foisonnés sont des milieux multiphasiques contenant au moins une phase dispersée qui est la phase gaz et une phase continue qui peut contenir différents ingrédients (protéines, polysaccharides, particules solides,...). Les mousses sont donc des structures fortement hétérogènes qui appartiennent à la famille des colloïdes alimentaires car la phase gaz dispersée est généralement assimilée à une phase colloïdale, bien que la taille moyennes des bulles (10 à 100 μm) excède la taille limite que l'on attribue à ces structure (environ 1 μm). En réalité, le foisonnement couple à la fois des processus de déstructuration et de structuration puisqu'il consiste à déstabiliser une microstructure existante, la base alimentaire, pour y incorporer une nouvelle phase gaz. La formation d'une mousse peut donc se décomposer en deux étapes qui peuvent se dérouler simultanément ou successivement :

- la *dispersion* qui consiste à transformer deux phases séparées, la phase continue et le gaz, en un milieu pseudo-homogène à phases dispersées – la mousse – par un traitement souvent mécanique. Il s'agit de former des bulles et de réduire progressivement leur taille par rupture des interfaces gaz-liquide.
- la *stabilisation* qui fige la nouvelle microstructure de ce milieu (et notamment les interfaces gaz-liquide) et met principalement en jeu des processus colloïdaux qui sont liés aux propriétés des ingrédients et à leurs interactions.

Le succès de l'opération de foisonnement est conditionné par le rapport entre les cinétiques de ces deux processus qui sont à la fois complémentaires et antagonistes. En effet, l'élaboration d'un produit foisonné stable implique l'obtention d'une phase dispersée sous forme de bulles dont la taille est typiquement inférieure à 500 μm . La dispersion de gaz ne présente jamais une structure de mousse sans l'intervention d'ingrédients capables d'abaisser la résistance à la rupture des interfaces gaz-liquide (notamment la tension de surface) puis capables de stabiliser la mousse formée. Ceci est dû au fait que soit le volume de gaz, souvent trop important, ne peut plus être dispersé sous forme de bulles, soit parce que les bulles trop grosses ne peuvent être retenues dans la phase continue.

Par contre, une stabilisation trop rapide des interfaces s'opposera aux effets dispersifs des traitements mécaniques et bloquera la dispersion. La complexité de l'opération de foisonnement, pour une formulation donnée, résulte principalement de la difficulté à contrôler les cinétiques des étapes de dispersion et de stabilisation de la phase gaz lors d'un changement de conditions opératoires ou d'un changement d'échelle. Cette difficulté est liée au fait que l'on ne dispose encore que d'actions à l'échelle macroscopiques, à savoir les traitements mécaniques, pour engendrer ou inhiber des processus essentiellement colloïdaux.

Les produits foisonnés, à l'instar de l'ensemble des aliments, doivent répondre à certains critères de qualité, que ce soit au niveau de leur aspect visuel ou de leurs propriétés nutritionnelles et sensorielles, sans oublier les contraintes microbiologiques. Cependant, en ce qui concerne la microstructure, les paramètres de contrôle ne sont pas nombreux et un produit foisonné est principalement caractérisé par quatre paramètres physiques : la fraction volumique occupée par la phase gaz, la distribution spatiale du gaz, sa texture et sa stabilité dans le temps.

Les travaux effectués précédemment au sein du Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique (LGCB), notamment dans le cadre des thèses de Thakur (2005) et de Labbafi (2006), ont mis en œuvre une approche qui consiste à étudier l'effet combiné des paramètres

opératoires et de la formulation sur le foisonnement en continu des produits réels. Ils ont mis en évidence les combinaisons (formulation-procédé) qui conduisent à un produit foisonné capable de répondre au mieux aux spécifications des produits étudiés (crème glacée, fromage frais, dessert lacté de type « topping »,...). Toutefois, cette approche ne garantit pas le succès de l'extrapolation et elle n'explique pas non plus le manque de reproductibilité souvent rencontré lors du foisonnement en continu à l'échelle industrielle. Dans ce travail, nous avons cherché à comprendre les phénomènes physiques et physico-chimiques qui interviennent dans le procédé d'élaboration des mousses, tout en essayant de développer un outil d'extrapolation pour d'autres applications. Dans ce but, nous avons tout d'abord cherché à définir des formulations simples qui répondent à une large gamme de propriétés rhéologiques et interfaciales correspondant aux milieux alimentaires. Sur ces formulations, nous avons non seulement étudié l'influence des différents ingrédients et de leurs interactions, mais nous avons également étudié l'influence des conditions opératoires (vitesse de rotation, débits de gaz et de liquide, choix de la technologie,...) sur les paramètres clés du foisonnement (fraction volumique du gaz, diamètre et distribution des bulles, stabilité des mousses).

Afin de présenter cette thèse qui comprend à la fois des aspects « formulation » et « mélange » ainsi qu'un aspect technologie, nous avons retenu le plan suivant. Dans le chapitre I, nous présenterons une synthèse bibliographique qui couvre les différents aspects cités précédemment et qui permet de faire le point sur l'ensemble des travaux de recherche concernant la formulation des produits foisonnés ainsi que la dispersion et la stabilisation d'une phase gaz. Dans le chapitre II, nous détaillerons les matériels et méthodes qui ont été utilisés et ont permis de réaliser l'ensemble des travaux de cette thèse. Enfin, les résultats et la discussion sont divisés en deux parties et seront présentés dans les chapitre III et IV. La première présente la démarche suivie pour définir les milieux modèles et l'étude des rôles des ingrédients sur la dispersion et la stabilisation des interfaces gaz-liquide. La deuxième partie discute une étude comparative des performances de deux types de foisonneurs, ainsi qu'une étude sur l'échange thermique au sein de ces deux dispositifs. Enfin, des essais préliminaires de visualisation des phénomènes qui interviennent lors de la dispersion et la stabilisation des bulles de gaz y seront également abordés.

Chapitre

1

Synthèse Bibliographique

Chapitre I

Le terme « mousse » vient probablement du vieux français « molse » qui désigne une plante rase et douce sans fleur qui forme une couche épaisse. Ce terme désigne également aujourd'hui un système complexe constitué d'un milieu liquide ou semi-solide appelé phase continue, intimement mêlé à du gaz. Le gaz (souvent de l'air) est donc dispersé en de nombreuses bulles ; on parle de la phase dispersée (Darling et Birkett, 1987).

D'un point de vue thermodynamique, une mousse est instable (Prins, 1988). En pratique, on constate cependant des durées de vie qui peuvent atteindre plusieurs jours, voire plusieurs mois. La stabilisation dynamique d'un tel système dépend à la fois du mode de dispersion du gaz dans la phase continue et du savoir-faire du formateur à qui revient le choix des stabilisants, ainsi que du mode de stabilisation. Par exemple, la crème glacée qui contient environ 50% de gaz est stabilisée par la congélation alors que le biscuit est stabilisé par la cuisson.

Cependant, il faut signaler que la fabrication des mousses est restée jusqu'à un passé encore récent un savoir-faire empirique et traditionnel. Il n'y a qu'à partir de la deuxième moitié du 20^{ème} siècle que la production des mousses, appelée encore le foisonnement, a fait l'objet d'études scientifiques (Campbell et Mougeot, 1999).

Ce travail bibliographique a pour but de faire un bilan sur l'état des connaissances, d'une part sur un aspect pratique de l'élaboration et de la caractérisation d'une mousse, et d'autre part, sur les approches théoriques de la formation et la stabilisation d'une mousse. Nous présenterons également les principales caractéristiques d'une mousse et les processus qui interviennent dans sa formation, son évolution et sa destruction dans le temps.

I.1) Principe de formation des mousses : généralités

Depuis quelques années, le marché des produits alimentaires ayant une texture de mousse est en pleine expansion. La présence du gaz induit une meilleure sensation dans la bouche et développe de nouvelles propriétés de texture : légèreté et tartinabilité (Campbell et coll., 1999). Les produits avec une telle texture se trouvent aussi bien les domaines de la pâtisserie, de la confiserie ou des produits laitiers, que ceux des produits à base de viande, de poissons ou de légumes. Au-delà d'un phénomène de mode, l'incorporation de gaz permet de donner aux produits des propriétés sensorielles originales appréciées par les consommateurs.

De plus, l'intérêt économique de ces produits à forte valeur ajoutée justifie leur développement. Ainsi, dans le but de satisfaire le choix des consommateurs et de leur proposer des produits innovants allégés ou encore sans matière grasse, un intérêt particulier est de plus en plus porté à l'étude des mécanismes de dispersion et de stabilisation de la phase gaz (Campbell et Mougeot, 1999). En effet, les aliments sous forme de mousse représentent également des aliments à basses calories pour le même volume, ce qui est apprécié par les consommateurs. Cependant, la maîtrise de cette opération nécessite la compréhension des interactions entre d'une part, les différents ingrédients de la formulation et d'autre part, entre la formulation et le procédé de fabrication. Ces interactions affectent les paramètres clés de ce procédé à savoir, la fraction volumique du gaz incorporée dans le produit, la taille et la distribution des bulles au sein de la phase continue qui définissent la microstructure de la mousse et la stabilité du produit foisonné au cours du temps qui sont en rapport direct avec la qualité finale de la mousse.

I.1.1) Définition et caractéristiques des mousses alimentaires

Par définition, une mousse alimentaire est une dispersion spatialement homogène de bulles de gaz dans une phase alimentaire continue aqueuse (boissons gazeuses), grasse (mousse au chocolat) ou encore émulsionnée (mousses laitières).

Les mousses alimentaires peuvent être classées selon des critères différents, en fonction de leurs propriétés physiques, leur microstructure ou leur stabilité :

- La distinction entre une mousse liquide et une mousse solide est basée sur l'état physique de la phase continue. Une mousse liquide est un amas serré de bulles qui se forment par exemple à la surface de la bière ou autres boissons. Deux bulles de gaz

sont séparées par un film de liquide. Trois films liquides se rejoignent le long d'une ligne appelée « bord de Plateau ». Quatre bords de Plateau se rejoignent en un point appelé sommet (figure I.1). Une mousse solide provient d'une mousse liquide après « solidification » du liquide. Celle-ci peut être obtenue par différentes voies selon la nature du liquide : solidification (par exemple au cours d'une trempe thermique), polymérisation, gélification... Lorsque les films liquides séparant les bulles de la mousse liquide survivent à la solidification, on parle de mousse fermée. Dans le cas contraire, on parle de mousse ouverte. Le pain est un exemple de mousse solide : la pâte s'est solidifiée lors de la cuisson. La mie de la plupart des pains est une mousse ouverte qui sèche assez vite car l'air circule en son sein. Toutefois, les mies de certains pains sont des mousses fermées : ces pains sèchent beaucoup moins vite, même une fois entamés.

- Une autre distinction très répandue est celle faite entre des mousses humides à *bulles sphériques* et des mousses sèches à *bulles polyédriques* (Weaire, 2002). Elle est étroitement liée à la fraction volumique du gaz incorporée dans la phase continue. D'une manière générale, les mousses humides contiennent moins de 70% à 80% de gaz alors que les mousses sèches sont davantage aérées et présentent des structures de bulles différentes selon le niveau des interactions entre les bulles.

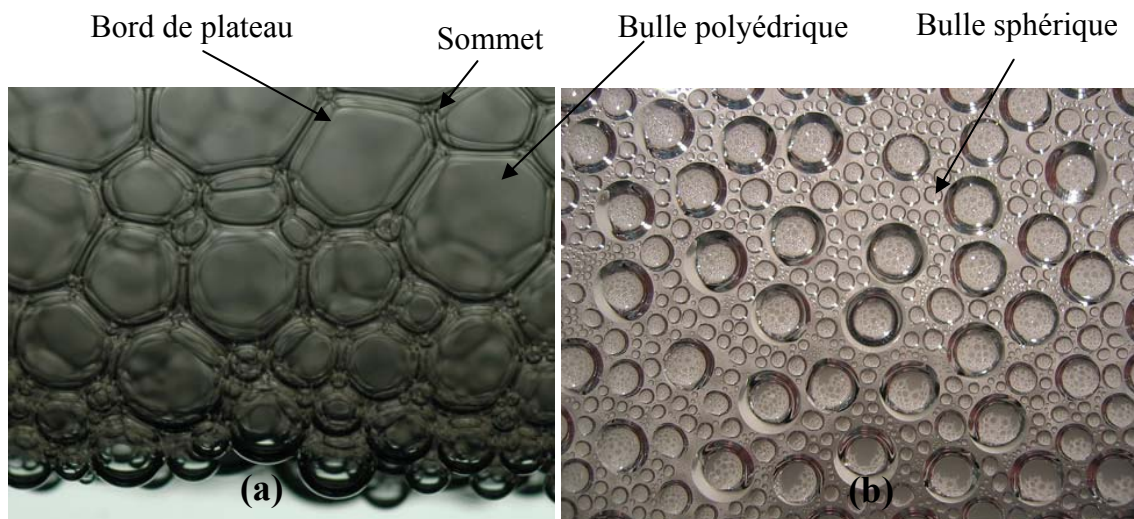


Figure I.1 : Exemple de morphologies de bulles rencontrées dans des mousses : (a) une mousse sèche à bulles polyédriques qui résulte de la déstabilisation par crémage/drainage d'une mousse humide à bulles sphériques (b).

- Enfin, selon leur stabilité, on distingue les mousses éphémères des mousses durables. C'est l'exemple de la mousse de bière qui ne persiste que quelques secondes alors que

les mousses laitières ont une durée de vie plus longue de plusieurs jours ou plus, grâce à la structuration de la phase continue qui limite la déstabilisation de la mousse.

Cependant, dans cette thèse nous nous intéresserons aux mousses liquides ou semi solides à bulles sphériques et stables au moins sur 24 heures.

I.1.2) Instabilité d'une mousse

Comme définie précédemment, une mousse est une dispersion de bulles de gaz dans une phase continue liquide, solide ou semi-solide. Ainsi, il s'agit d'un système au minimum biphasique avec un mélange de deux phases non miscibles dont les masses volumiques et les viscosités sont très différentes et qui est instable d'un point de vue thermodynamique (Dickinson, 1992). Autrement dit, les bulles dispersées constituent autant de points de haute énergie matérialisés par des tensions de surface très élevées. Ainsi, la mousse tend à se déstabiliser pour revenir à un état minimal d'énergie en limitant la surface de contact des bulles avec la phase continue, induisant la formation de deux phases distinctes.

En l'absence des mécanismes capables de ralentir voire d'inhiber la séparation des phases, le film liquide qui entoure les bulles de gaz continue à s'amincir jusqu'à sa rupture induisant la destruction de la mousse. L'ensemble des phénomènes de déstabilisation des mousses est résumé sur la figure I.2.

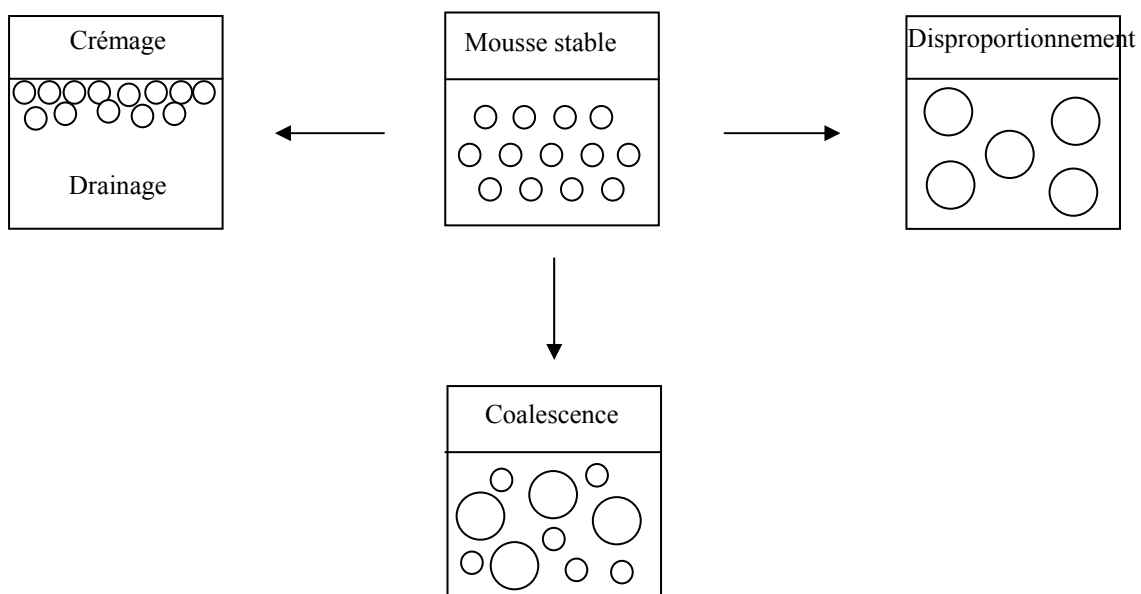


Figure I.2 : Phénomènes de déstabilisation des mousses

1.1.2.1) Le drainage

Le drainage d'une mousse n'est pas nécessairement un processus de destruction de la mousse. En effet, le drainage contribue à l'amincissement du film interfacial, mais ne provoque pas sa rupture. Deux phénomènes sont à l'origine du drainage : les effets de capillarité et la gravitation. Cependant, de nombreuses relations entre le drainage et la déstabilisation des mousses ont été mises en évidence. Par exemple, la probabilité qu'un film éclate dépend de son épaisseur qui est directement influencée par le drainage et plus une mousse draine vite, plus elle est instable.

La vitesse de drainage d'une mousse se détermine en mesurant, pour une durée déterminée, la quantité de liquide qui draine. Plusieurs modèles plus ou moins empiriques ont été développés pour expliquer la variation au cours du temps du volume de liquide provenant du drainage. La multitude d'équations utilisées pour décrire le drainage d'une mousse indique qu'aucune théorie ne permet de représenter correctement l'ensemble des résultats expérimentaux. Cependant, Weaire et coll. (1999) proposent une relation empirique de forme exponentielle décroissante en fonction du temps qui établit que la vitesse de drainage dépend de la quantité de liquide encore présente dans la mousse. Ainsi, le drainage libre apparaît comme un phénomène suivant en gros une cinétique du premier ordre.

1.1.2.2) Le crémage

C'est un phénomène qui se traduit par le mouvement ascendant des bulles, régi par la loi de Stokes pour une bulle isolée. Cette relation est basée sur la différence de densité entre la phase continue et la phase dispersée selon l'équation (I.1).

$$v = \frac{2r^2 g \Delta \rho}{9\eta} \quad (\text{I.1})$$

Avec v = vitesse de crémage (m/s)

r = rayon de la bulle (m)

$\Delta \rho$ = différence de masse volumique entre les deux phases (kg/m³)

η = viscosité de la phase continue (Pa.s)

g = accélération de la pesanteur (m/s²)

Le crémage aboutit à la formation d'une couche concentrée en bulles à la surface. Il peut être ralenti en diminuant la taille des bulles, en diminuant la différence de densité ou en augmentant la viscosité de la phase continue. Dans une mousse, l'encombrement stérique entre les bulles se traduit par une diminution de la vitesse de crémage (Dickinson, 1992).

1.1.2.3) Le disproportionnement

C'est un phénomène qui correspond à une évolution lente de la distribution des tailles des bulles vers les tailles les plus élevées. Il s'agit d'un phénomène d'origine thermodynamique lié à la pression de Laplace (ΔP). En effet, à l'intérieur d'une bulle, la pression est supérieure à la pression extérieure. Cette différence de pression, appelée pression de Laplace, est d'autant plus forte que le diamètre de la bulle (d) est faible et que la tension interfaciale (σ) est grande. Cette pression est donnée par l'équation (I.2).

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{d} \quad (I.2)$$

La différence de potentiels chimiques résultant des effets de surface représente la force motrice du phénomène de diffusion du gaz. En effet, le gaz soluble dans la phase continue diffuse des petites aux grandes bulles. La disparition des petites bulles au profit des plus grosses s'appelle le disproportionnement ou encore le *mûrissement d'Ostwald* (Dickinson, 1992 ; Pugh, 1996). On peut montrer que la vitesse de cette diffusion est fonction de la solubilité du gaz dans la phase continue, de la pression dans les bulles, de la nature du gaz ou de la nature de la phase continue.

Le choix de la nature de la phase gaz à disperser influence le processus de mûrissement en l'accélérant ou le ralentissant. La diffusion de gaz ne peut jamais être totalement arrêtée sauf si l'on considère que la surface des bulles peut présenter un comportement solide pur. Prins (1988) montre que le temps de disparition d'une bulle dans un milieu donné peut être divisé par 60 selon sa solubilité. Par exemple, pour accroître la stabilité d'une mousse, l'utilisation du diazote à la place de dioxyde de carbone très soluble dans l'eau ou même de l'air est recommandée.

1.1.2.4) La coalescence

La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion et se traduit par un effet marquant sur le plan sensoriel. Deux bulles au moins vont fusionner pour former une bulle plus grosse. L'origine de ce phénomène est la rupture du film liquide lorsque il atteint une épaisseur critique très fine (Lyu et coll., 2000 ; Walstra 2003). La coalescence dépend de la taille des bulles, de la rhéologie de la couche adsorbée, de son épaisseur et des interactions stériques et électrostatiques. La probabilité de coalescence augmente avec la présence de particules colloïdales dans la phase continue comme des particules de silice ou encore des cristaux ainsi qu'avec une faible tension interfaciale. Bergeron (2002) montre que les particules colloïdales

de silice ayant plus de 70% de groupes hydrophobes en surface sont capables d'induire une coalescence par démouillage résultant d'un pontage entre plusieurs interfaces. Dickinson (1992) confirme que les protéines qui présentent souvent une tension de surface plus importante que les petites molécules de surfactants, stabilisent mieux les interfaces gaz-liquide et ralentissent plus la coalescence.

En conclusion, on retiendra que les phénomènes de déstabilisation sont à éviter lors de la production des mousses. Au fait, la stabilité d'une mousse dans le temps s'obtient en premier lieu par une rigidification des interfaces gaz-liquide grâce à la formation d'une couche adsorbée cohésive ou d'un film interfacial incluant soit des protéines, soit des surfactants, soit un mélange des deux. Ce phénomène peut être complété par une action de la phase continue qui consiste à former des réseaux stables qui vont ralentir ou inhiber la déstabilisation, voire figer la phase continue.

I.1.3) Processus de stabilisation des mousses

Globalement, la stabilité d'une mousse est favorisée par une faible teneur en phase dispersée, une réduction de la taille des bulles, une augmentation de la viscosité et de l'élasticité de la phase continue (Zúñiga et Aguilera, 2008). On peut dire que les mécanismes capables de ralentir ou d'inhiber la déstabilisation des mousses peuvent être de quatre natures : rhéologique, stérique, électrostatique et électrostérique.

La stabilisation rhéologique consiste à incorporer un ou plusieurs additifs qui ne s'adsorbent pas aux interfaces gaz-liquide et qui permettent d'augmenter la viscosité, voire de gélifier ou de solidifier la phase continue, tels que des polysaccharides, de manière à ce que les bulles dispersées soient moins mobiles et que leur probabilité de mise en contact diminue.

La stabilisation stérique est une méthode de stabilisation dans laquelle des macromolécules tels que les polymères amphiphiles, sont ajoutés. Ces macromolécules s'adsorbent à l'interface des bulles et forment des membranes qui constituent une barrière physique qui augmente la distance entre les bulles. Ce phénomène peut être interprété de deux manières : soit par un effet entropique, parce que les chaînes adsorbées se compriment, en réduisant leur volume, ce qui entraîne une réduction de l'entropie et provoque la répulsion désirée des bulles ; soit par une répulsion osmotique basée sur l'interpénétration des couches adsorbées, qui provoque une augmentation de la concentration en segments polymères dans la région de recouvrement. En conséquence, la pression osmotique dans cette région augmente, ce qui tend

à séparer les bulles entre elles. Ce type de stabilisation peut aussi se produire par l'ajout de particules solides comme la silice, qui s'adsorbent également aux interfaces gaz-liquide et les stabilisent.

La stabilisation électrostatique résulte du fait que dans un milieu aqueux, une bulle comme une particule acquiert une charge électrique en surface qui dépend de sa structure, de la présence de groupements ionisables et/ou de l'adsorption sélective d'ions présents dans le milieu. Il apparaît alors une charge superficielle, positive ou négative selon le pH du milieu. Les ions avec une charge de signe opposé à celle de la particule (contre-ions) vont se concentrer autour de sa surface, tandis que les ions avec la charge de même signe (co-ions) seront repoussés vers l'extérieur. Loin de la surface, la concentration en ions positifs et négatifs est la même, ce qui induit un milieu électriquement neutre. Cette distribution non homogène est appelée double couche électrique et représentée graphiquement sur la figure I.3.

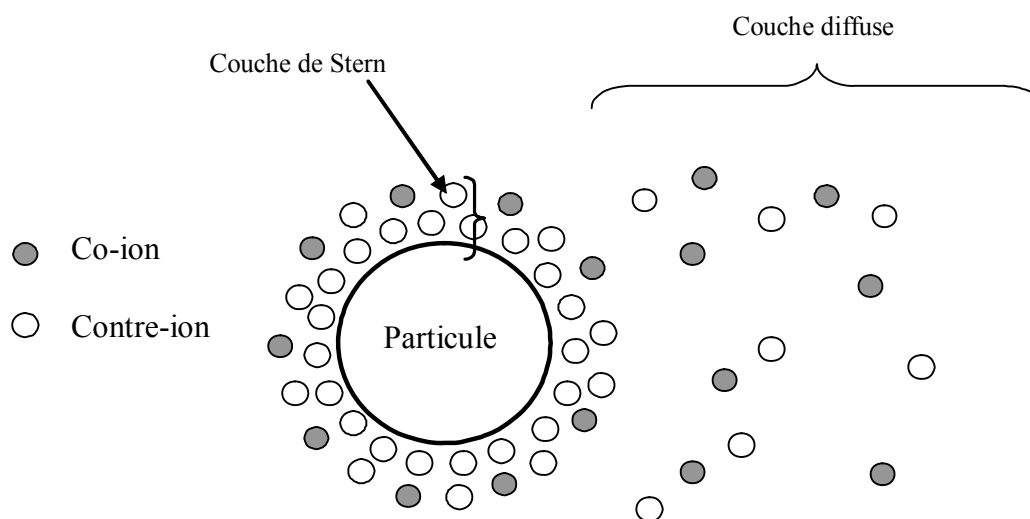


Figure I.3 : Double couche électrique

Lorsque deux particules chargées s'approchent, l'interpénétration des doubles couches électriques va générer un potentiel de répulsion électrostatique. L'ajout d'un sel au système fait augmenter la force ionique, ce qui comprime la double couche, réduit la portée de la répulsion et peut favoriser la coalescence. La présence d'espèces adsorbées chargées comme des tensioactifs ioniques, peut évidemment produire le même effet, en générant une zone de charge nette non nulle près de l'interface et la répulsion correspondante.

Enfin, la **stabilisation électrostérique** correspond à une combinaison des deux effets précédents, provoquée par des macromolécules présentant des groupements ioniques distribués dans la chaîne principale ou dans les ramifications. Ces molécules apportent à la particule un effet stérique à courte portée et un effet électrostatique à longue portée.

I.2) Influence de la composition de la formulation sur les propriétés des mousses alimentaires

Dans cette section, nous allons faire le point sur la formulation des produits foisonnés, leur composition ainsi que les interactions entre ses différents ingrédients. En effet, les propriétés des mousses dépendent largement de leur microstructure, de leur teneur en gaz (taux de foisonnement ou fraction volumique de gaz) et également de la taille et la distribution des tailles de bulles (Stanley et coll., 1996). La microstructure est en partie influencée par des propriétés physico-chimiques de la phase continue (la matrice), mais cette influence n'est pas toujours directe.

En effet, les matrices généralement utilisées dans l'industrie alimentaire présentent une formulation complexe. Elles contiennent habituellement divers ingrédients tels que de la matière grasse, des protéines, des agents tensioactifs et des hydrocolloïdes, ce qui affecte leurs propriétés physico-chimiques et leur microstructure. En conséquence, les comportements non-newtoniens voire viscoélastiques de la matrice couplés à des phénomènes interfaciaux complexes demeurent la règle.

I.2.1) Influence des propriétés de la phase continue sur la dispersion de gaz

D'une manière générale, seulement l'effet de la viscosité de la matrice sur la dispersion de gaz a été étudié (Balerin et coll., 2007), tandis que l'influence de l'élasticité de la matrice n'a suscité que peu d'attention, bien que les données de la littérature aient mis l'accent sur un effet important de l'élasticité de la matrice sur la rupture (Flumerfelt, 1972 ; Mighri et coll., 1998) et la coalescence (de Kee et coll., 1990) des gouttelettes dans les milieux newtoniens. De même, à l'interface gaz-liquide, seulement la tension superficielle est habituellement prise en considération, alors que les espèces tensioactives peuvent également modifier la rhéologie de l'interface gaz-liquide en augmentant la viscosité et l'élasticité interfaciales.

En fait, l'opération de dispersion de gaz semble être principalement régie par la cinétique des phénomènes interfaciaux, plutôt que par la thermodynamique des interfaces. Même sans agents tensioactifs, l'influence des aspects cinétiques est clairement illustrée par les résultats de Grace (1982) qui a observé que la rupture d'une simple gouttelette en régime laminaire nécessitait une durée minimale qui était une fonction de la vitesse de cisaillement appliqué à l'interface. En présence d'espèces tensioactives, les principaux mécanismes sont d'une part le contrôle de la diffusion et le transport des agents tensioactifs vers et sur l'interface (Edwards et coll., 1991), et d'autre part l'adsorption compétitive entre les protéines et les agents tensioactifs de faible poids moléculaire et la formation des réseaux interfaciaux (Dickinson, 1992 ; Chen et Dickinson, 1995). En conséquence, il semble que l'influence de la viscoélasticité de la matrice et des propriétés dynamiques des interfaces sur le processus de dispersion de gaz dans des milieux alimentaires demeure en grande partie non comprise, principalement pour les raisons suivantes :

- Le rapport entre la rupture et la rhéologie interfaciale n'est pas direct et il n'existe encore aucune théorie capable de prévoir quantitativement ou même qualitativement l'influence de la rhéologie interfaciale, excepté dans des situations plutôt simples. Par exemple, des films interfaciaux formés de β -caséines ou d'agents tensioactifs de faible poids moléculaire semblent gêner la rupture d'une simple gouttelette, conduisant à des diamètres de gouttes plus élevés dans des conditions hydrodynamiques fixes, tandis que des films fortement rigides mais fragiles tels que les films de β -lactoglobuline sont plus facilement rompus par les forces de cisaillement produisant une taille d'équilibre de gouttelettes plus petites (Janssen et coll., 1994a et 1994b ; Williams et coll., 1997 ; Jones et Middelberg, 2003).
- La plupart des données expérimentales sur la rupture dans les fluides viscoélastiques et en présence d'agents tensioactifs concernent des gouttelettes et rarement les bulles. De plus, même pour des gouttelettes, le comportement newtonien dans les fluides viscoélastiques a été bien moins étudié que celui des gouttelettes viscoélastiques dans les fluides newtoniens (Mighri et coll., 1998). La plupart des résultats de la littérature sur la rupture traitent une gouttelette isolée et l'effet de la coalescence n'est pas expliqué. Seuls Jansen et coll. (2001) ont développé une extension théorique des expériences sur une goutte isolée aux émulsions concentrées, alors que la coalescence des bulles dans les fluides viscoélastiques et en présence des agents tensioactifs n'a suscité que peu d'attention lorsque le régime d'écoulement est laminaire.

I.2.2) Rôle des protéines et des surfactants aux interfaces gaz-liquide

I.2.2.1) Généralités

Quel que soit le moyen utilisé pour produire une mousse, sa stabilité relève de l'équilibre entre deux mécanismes :

- La mobilité et la flexibilité des molécules qui vont former les interfaces gaz-liquide ;
- La cohésion et la stabilité du film interfacial.

Il est clair qu'un liquide pur ne mousse pas ; il est donc indispensable d'ajouter des éléments capables de se placer aux interfaces gaz-liquide et de former un film autour des bulles pour les stabiliser. Ces éléments sont des molécules tensioactives utilisées comme agent moussant, appelé encore agent de surface. Ils abaissent la tension de surface (σ_L) qui représente le travail nécessaire pour augmenter d'une unité de surface l'aire interfaciale. Cet abaissement permet de passer de 72 mN/m pour la tension de surface de l'eau pure à 30 mN/m pour une solution contenant des surfactants. De plus, l'adsorption de ces molécules à l'interface gaz-liquide entraîne une augmentation de la pression de surface ($\Pi = \sigma_{\text{solvant pur}} - \sigma_L$), ce qui améliore la stabilité du film interfacial.

Le pouvoir moussant dépend fortement de la cinétique d'adsorption des molécules à l'interface. Ainsi, ce pouvoir ne se corrèle pas uniquement avec la valeur à l'équilibre de tension de surface, mais aussi avec la dynamique de migration des molécules aux interfaces représentée par une constante de vitesse définie par Kitabatake et Doi (1982). Pour des molécules qui migrent rapidement aux interfaces, la valeur de cette constante est très élevée induisant un pouvoir moussant très important (Cuvelier et Michon, 2003). De plus, la vitesse de migration des molécules tensioactives est directement liée à leur coefficient de diffusion qui dépend de la taille des molécules et de la nature du solvant. Bos et van Vliet (1990) ont mis en évidence le rôle de la flexibilité moléculaire sur le pouvoir moussant et stabilisant d'un tensioactif. En effet, les processus d'adsorption diffèrent selon la taille et la flexibilité des molécules, ainsi que selon leur hydrophobicité de surface.

I.2.2.2) Les agents moussants : protéines et surfactants

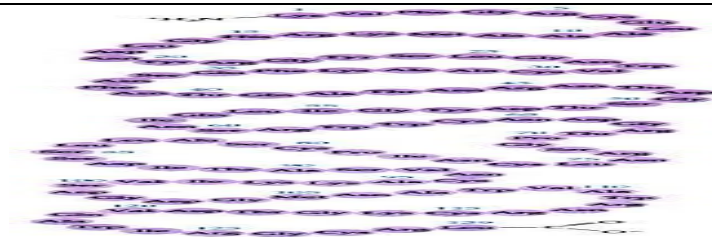
Le nombre de substances jouant le rôle d'agents de surface identifiées dans la nature ou obtenues par la chimie de synthèse est important ; plusieurs milliers de produits ont été proposés et on en découvre encore de nouveaux. Malgré cette variété, il est possible de classer

ces substances en deux groupes distincts suivant la nature et le mode d'action de ces molécules aux interfaces. Ainsi on distingue :

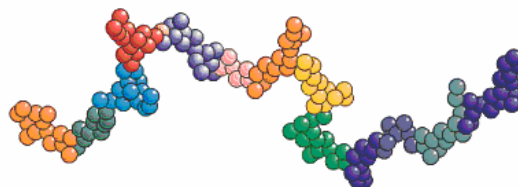
- Les protéines, comme les protéines sériques ou les caséinates ;
- Les surfactants comme le Tween 80.

Les protéines sont des biopolymères amphiphiles de poids moléculaire élevé (supérieur à 10 kDa) souvent utilisées comme ingrédient dans les milieux alimentaires pour leur qualité nutritionnelle et leurs propriétés fonctionnelles. Elles sont constituées d'un enchaînement linéaire d'acides aminés qui s'organisent à plusieurs niveaux par une structure spatiale complexe (figure I.4). **La structure primaire** décrit la séquence linéaire d'acides aminés reliés par une liaison peptidique covalente entre un groupe carboxyle et une fonction amine. Le repliement de la séquence primaire sur elle-même grâce à l'établissement de liaisons hydrogène entre l'hydrogène d'un groupement amine et l'oxygène d'un groupement carbonyle appartenant tous deux au squelette polypeptidique constitue **la structure secondaire**. Les structures ainsi formées peuvent être hélicoïdales, en feuillets plissés ou en coude. Des interactions peuvent avoir lieu entre plusieurs résidus de structures secondaires constituant **la structure tertiaire**. Ces interactions peuvent être **fortes** de type pont dissulfure covalent souvent sensible au pH ou à la force ionique ; ou **faibles** de type interaction électrostatique, liaison hydrogène, interaction hydrophobe ou encore forces de Van der Waals qui sont plus sensibles à la température et à la force ionique qu'au pH (Bryant et Mc Clements, 1998 ; Dickinson, 1998).

primaire



secondaire



tertiaire

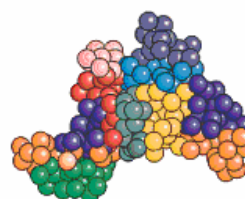


Figure I.4. Niveaux de structure des protéines.

Le caractère amphiphile des protéines en fait de puissants agents de surface capables de former et de stabiliser des mousses aqueuses, les zones polaires tendent à s'exposer en direction de la matrice. Le processus complet de l'adsorption des protéines peut être décomposé en quatre phases (Cayot et Lorient, 1998 ; Rodríguez Patiño et coll., 1999) :

- la diffusion vers les interfaces ;
- l'ancrage et le dépliement des protéines ;
- le compactage et la formation d'une monocouche ;
- la réorganisation des protéines en surface (changements éventuels de conformation, apparition d'interactions entre protéines, adsorption multicouche...).

En conclusion, l'intérêt des protéines dans la stabilisation des interfaces gaz-liquide réside dans un changement de conformation lors de l'adsorption à ces interfaces, ce qui leur permet, malgré leur flexibilité, de former un film de bonne cohésion.

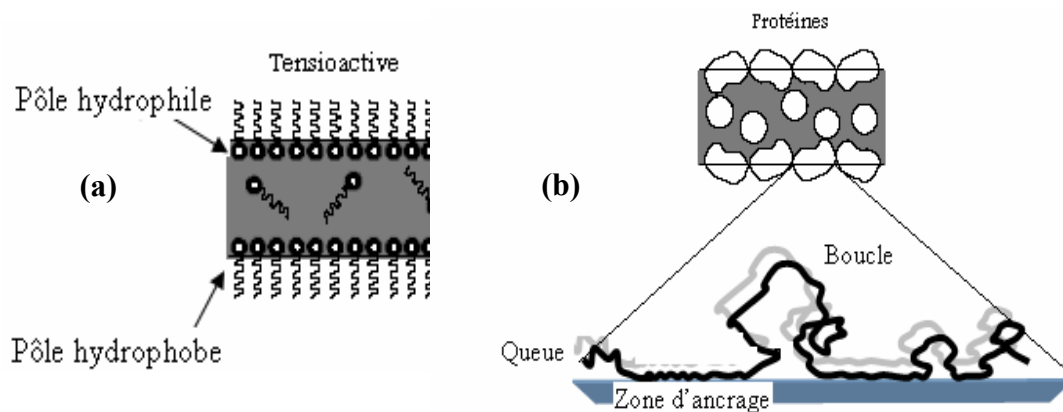


Figure I.5 : Comparaison entre des interfaces stabilisées par de petites molécules d'agents tensioactifs (a) et des protéines (b).

Les surfactants sont des molécules de faible poids moléculaire (inférieur à 1 ou 2 kDa) capable de s'adsorber aux interfaces gaz-liquide et d'abaisser fortement la tension de surface. Ils sont plus souvent utilisés dans les domaines cosmétiques ou pharmaceutiques qu'alimentaires où les protéines restent les agents moussants par excellence. Ces derniers présentent en général une structure moléculaire relativement simple, avec une *tête* polaire et une *queue* apolaire. Ils sont introduits dans les produits aérés pour remplir aussi bien une

fonction de stabilisation qu'une fonction de déstabilisation partielle de la microstructure, notamment en présence d'une phase grasse dispersée dans la matrice.

L'efficacité d'un surfactant est liée à sa solubilité dans chaque phase. Cette solubilité est caractérisée par un indice de balance hydrophile-lipophile (HLB), calculée à partir de considérations en partie empiriques, qui permet d'estimer l'hydrophilicité de la molécule en considérant les masses moléculaires respectives des parties hydrophiles et hydrophobes. D'après Bos et coll. (2001), la valeur de HLB peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$HLB = 7 + \Sigma \text{ nombre de groupes hydrophiles} - \Sigma \text{ nombre de groupes hydrophobes}$$

La HLB varie entre 1 et 20. Plus elle est faible, plus le surfactant est hydrophobe et inversement. La connaissance de cet indice permet un premier choix du surfactant à employer, mais ne permet pas de prévoir son efficacité car certains paramètres qui peuvent modifier ses propriétés physico-chimiques, comme les interactions avec d'autres ingrédients, ne sont pris en compte dans le calcul de la HLB. Dans le cas d'une petite molécule de surfactant, l'adsorption à l'interface est rapide et relativement simple : le pôle hydrophile de la molécule s'oriente vers la phase continue alors que la partie hydrophobe se place du côté de la phase gaz (figure I.5a) (Pugnaroni et coll., 2004)).

En résumé, la stabilité des interfaces peut être obtenue grâce à deux mécanismes qui permettent de ralentir ou d'inhiber les phénomènes de déstabilisation et qui sont résumés sur la figure I.6. Le premier reflète la cohésion du film interfacial et sa résistance aux chocs ainsi que sa capacité à retrouver sa structure initiale : on parle de **la viscoélasticité de surface**. Cette notion concerne surtout les grosses molécules comme les protéines sériques.

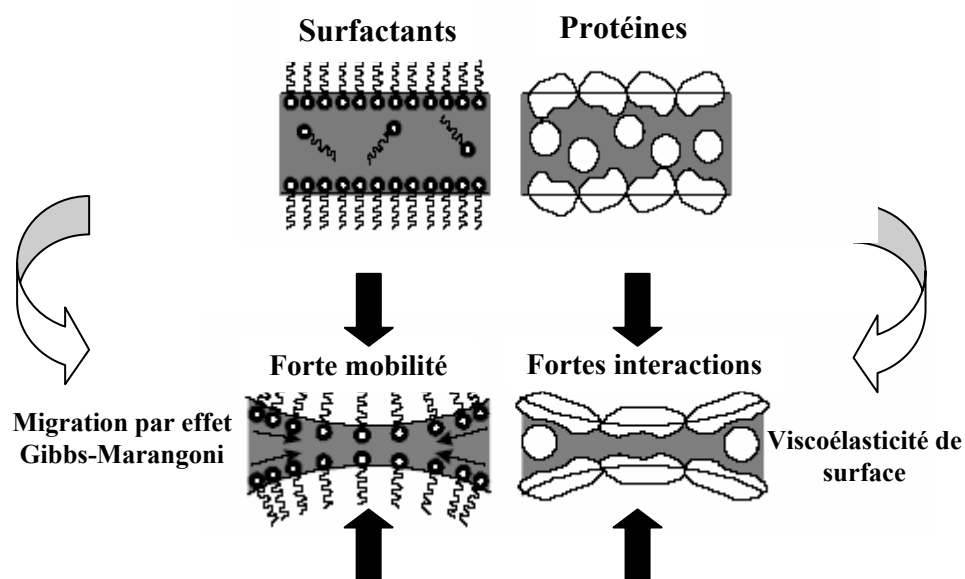


Figure I.6 : Comparaison entre des interfaces stabilisées par des protéines et des surfactants.

Le deuxième mécanisme dépend de la mobilité et de la nature des surfactants qui, lors de la déformation d'une bulle, vont migrer vers les zones de haute tension et réorganiser le film interfacial, améliorant ainsi sa stabilité. En effet, quand un film monocouche se forme entre deux bulles et que ces deux bulles se rapprochent, souvent en s'aplatissant, le film est soumis à un effort d'étirement complexe, dans lequel l'aire superficielle (A) gaz-liquide augmente rapidement. La concentration en surfactant adsorbé, appelée excès de surface (Γ en molécules par unité de surface), tend alors à diminuer dans la zone étirée où le film est plus mince ce qui augmente la tension de surface d'après la relation I.3 qui permet de calculer l'élasticité de Gibbs (ε') qui est homogène à une tension de surface :

$$\varepsilon' = \frac{d\sigma_L}{d \ln A} = \frac{d\sigma_L}{d \ln \Gamma} \quad (I.3)$$

Ainsi, une différence de tension de surface a lieu entre la zone étirée du film (tension plus élevée et épaisseur de film plus faible) et les zones voisines (non étirées et/ou la tension est plus faible). En effet, le gradient de tension de surface produit une force dirigée depuis la zone où se trouve l'excès de surfactant (tension basse) vers la zone de haute tension, ce qui provoque le déplacement des molécules. Dans le cas du film étiré entre une surface libre et une bulle, ou entre deux bulles, le mouvement superficiel se produit depuis la zone avoisinante vers la zone étirée. Si le film est suffisamment mince, ce mouvement superficiel entraîne le liquide vers la partie amincie du film, ce qui restaure son épaisseur initiale, ou tout au moins empêche que l'étirement ne se poursuive. On parle alors d'**effet Gibbs-Marangoni** qui confère une certaine élasticité à un film étiré entre deux bulles. Cet effet concerne surtout les petites molécules de surfactants (Saboni et coll., 2002).

I.2.2.3) Interactions protéines-surfactants aux interfaces gaz-liquide

D'une manière générale, les interactions entre deux agents moussants dans un mélange de protéines sériques et de Tween 80 ou de gélatine par exemple, aboutissent à deux types d'adsorption (Cayot et Lorient, 1998) qui sont schématisés sur la figure I.7 et peuvent être résumés ainsi :

- La coadsorption peut être *coopérative* pour la stabilité de l'interface et résulte de la participation simultanée d'agents tensioactifs (ex. protéines sériques et gélatine) de toute nature à former une couche où ces agents peuvent se superposer correspondant à un agent qui maintient la stabilité aux interfaces tandis que l'autre agent se place en seconde couche. Cette adsorption coopérative peut aussi avoir lieu quand les deux

molécules s'associent dans la phase continue, ce qui entraîne la modification de la cinétique d'adsorption de l'agent moussant et la réduction de sa quantité dans la phase continue et donc sa disponibilité aux interfaces. Ce type d'interaction concerne surtout les mélanges de protéines (Chen et Dickinson, 1995 ; Cayot et Lorient, 1998).

- L'adsorption *compétitive*, consiste quant à elle, en la désorption d'un agent moussant par un autre agent moussant de nature différente (ex. protéines sériques déplacées par le Tween80). Cette adsorption compétitive peut avoir des effets importants sur la stabilité d'une mousse. Plusieurs travaux de recherche ont donné des résultats contradictoires sur cette compétitivité, mais ils ont distingué la compétition entre les protéines de celle entre les protéines et d'autres agents tensioactifs comme le Tween 80 ; l'adsorption compétitive concerne principalement les mélanges des protéines et des surfactants (Brun et Dalgleish, 1999 ; Caessens et coll., 1999).

La stabilisation de l'interface en protéines et/ou en surfactants dépend beaucoup de l'équilibre entre ces phénomènes d'adsorption. Ces derniers dépendent surtout de la nature et de la concentration des agents de surface.

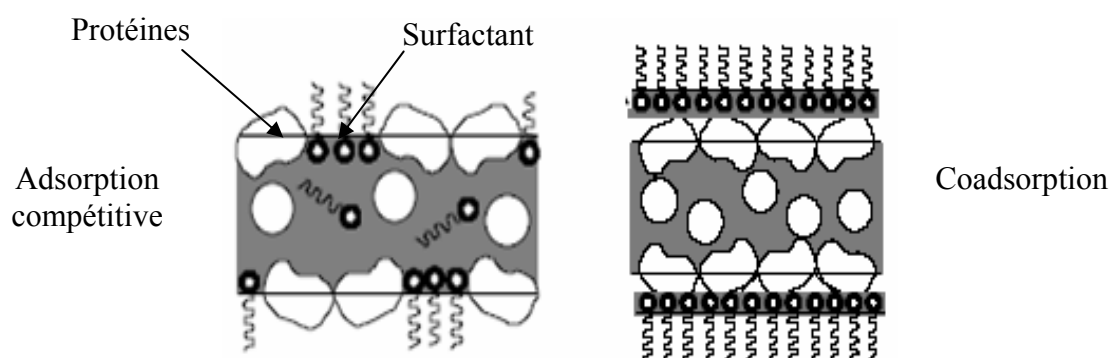


Figure I.7 : Schématisation des interactions entre deux agents tensioactifs aux interfaces gaz-liquide.

I.2.3) Influence des interactions protéines-polysaccharides sur la dispersion de gaz

Jusqu'aux années 90, les travaux de recherche sur la dispersion de gaz étaient centrés sur le rôle des ingrédients et principalement sur celui des protéines qui peuvent jouer le rôle d'agent moussant dans les aliments. Cependant, les agents moussants doivent permettre d'obtenir des mousses qui sont non seulement abondantes, mais aussi stables dans le temps.

Parmi les protéines alimentaires, les protéines sériques ont été identifiées comme un ingrédient ayant non seulement un intérêt nutritionnel, mais aussi fonctionnel car elles

présentent des propriétés moussantes et stabilisantes très intéressantes. Par exemple, la β -lactoglobuline qui est la protéine principale des protéines sériques, peut subir une dénaturation partielle et former des gels de surface aux interfaces gaz-liquide (Dickinson, 1992). Elle peut également stabiliser les mousses par la formation d'un gel dans la phase continue, induit par les traitements thermiques (Gosal et Ross-Murphy, 2000). Les solutions de caséinates de sodium, protéines dérivées des caséines du lait, présentent une tension de surface inférieure à celle des solutions de protéines sériques à concentration égale, ce qui suppose que les interfaces stabilisées par les Na-caséinates devraient être plus stables d'un point de vue thermodynamique (Rouimi et coll., 2005). De même, les mesures dynamiques de tension superficielle de la littérature montrent que les Na-caséinates migrent plus rapidement aux interfaces que les protéines sériques, ce qui est en accord avec leurs différences de poids moléculaires et leurs structures macromoléculaires respectives (Dickinson, 1992). Néanmoins, Rouimi et coll. (2005) ont rapporté que les protéines sériques présentent une viscosité et une élasticité interfaciales bien plus élevées que les Na-caséinates aux interfaces eau-air. Ceci peut en partie expliquer la raison pour laquelle les Na-caséinates sont reconnus pour leurs propriétés d'émulsification élevées, mais présentent des propriétés moussantes plus faibles que les protéines sériques (Dalgleish et coll., 2002 ; Damodaran, 2004).

Cependant, les protéines seules ne peuvent généralement pas fournir une mousse stable sans l'addition d'autres agents stabilisants dont les plus communs sont la gélatine et les polysaccharides. Les polysaccharides sont classiquement utilisés dans l'industrie alimentaire pour leurs propriétés de texture en tant qu'agents gélifiants et épaississants (Dickinson et McClements, 1995). Comme les protéines, leurs propriétés ont été principalement étudiées sans prendre en considération les interactions avec d'autres ingrédients. Cependant, les polysaccharides interagissent habituellement avec les protéines et les mélanges de plusieurs polysaccharides différents présentent souvent des propriétés synergiques. Par exemple, les mélanges de guar et de xanthane présentent des propriétés de gélification élevées, alors que le guar et le xanthane utilisés séparément en tant qu'agents épaississants ne présentent pas ces propriétés de gélification (Pal, 1996). La compréhension théorique de la stabilité des mélanges de protéines-polysaccharides dans l'eau a gagné un intérêt considérable pour l'industrie alimentaire dans la dernière décennie quand quelques diagrammes ternaires ont été établis et quand les interactions entre les polysaccharides et les protéines ont été clairement décrites (Syrbe et coll., 1998). Celles-ci peuvent être résumées comme suit (figure I.8) :

- *Co-solubilité et compatibilité* ; cette situation est la règle générale à forte dilution.

- *Incompatibilité thermodynamique* menant à la séparation de phase quand les protéines et les polysaccharides se repoussent ; la ségrégation des biopolymères a lieu et deux phases non miscibles distinctes peuvent être formées, chacune d'elle étant enrichie avec les espèces d'un des deux biopolymères seulement.
- *Complexation ou coacervation* quand les biopolymères s'attirent ; la séparation de phases peut se produire : dans ce cas-ci, une phase contient les complexes, tandis que l'autre est appauvrie en polymères.

Dans les milieux concentrés, la séparation de phases ne se produit habituellement pas parce que le système « est gélifié » à cause de la viscosité élevée de la matrice, ce qui mène à la formation de microstructures locales et isolées (Syrbe et coll., 1998 ; Sanchez et coll., 2000). En conséquence, le contrôle de la cinétique de stabilisation et de séparation de phases permet d'obtenir différentes microstructures et donc des propriétés intéressantes.

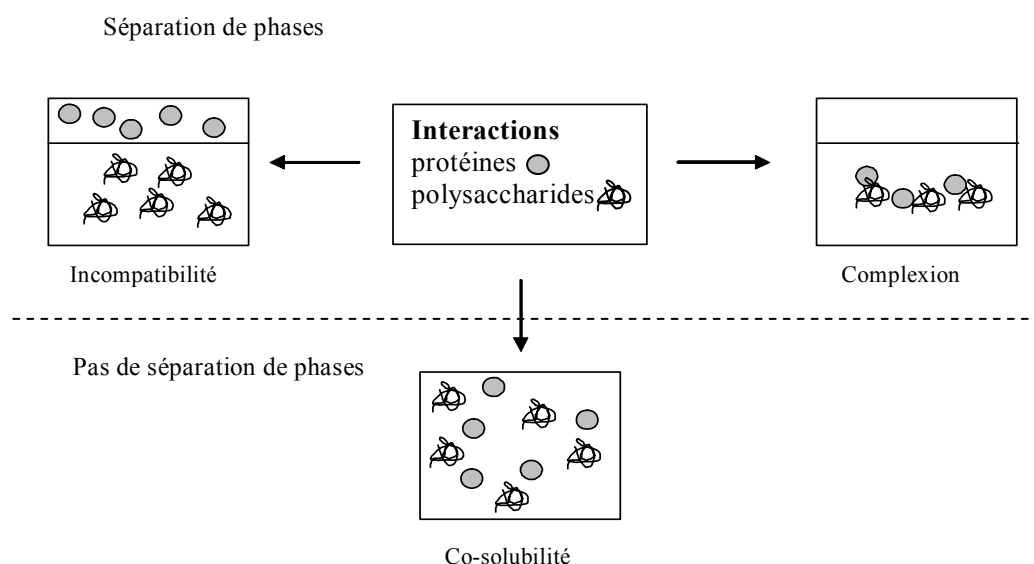


Figure I.8 : Les trois types d'interactions entre les protéines et les polysaccharides (Kruif et Tuinier, 2001).

L'obtention des microstructures diverses peut être réalisée à l'aide de plusieurs facteurs de formulation, tels que le pH, la force ionique et la concentration (Zhang et Foegeding, 2003 ; Zhang et coll., 2004). Il faut cependant mentionner que la microstructure des produits contenant des protéines et des polysaccharides est également affectée par les traitements mécaniques et thermiques (Walkenström et coll., 1999), bien que ceux-ci aient été souvent négligés dans la littérature sur les systèmes ternaires eau-protéine-polysaccharide. En effet, les traitements mécaniques sont de la plus grande importance lors de l'opération de

dispersion de gaz pendant laquelle des bulles sont formées en parallèle à la déstabilisation de la microstructure primaire de la matière première. Il faut également noter le besoin de former un nouveau réseau stable dans la nouvelle microstructure afin d'assurer une certaine durée de conservation à la structure poreuse. C'est la raison pour laquelle l'influence de la formulation ne devrait pas être étudiée séparément de celle du procédé et des conditions opératoires lors de la production de mousses alimentaires.

I.2.4) Les polysaccharides utilisés dans ce travail : guar, xanthane et pectine

Dans le but d'étudier l'influence des polysaccharides et leurs interactions avec les protéines sur la dispersion et la stabilisation de la phase gaz, trois polysaccharides ont été choisis pour notre travail, parce qu'ils confèrent différents types de propriétés aux formulations. Il s'agit du guar, du xanthane et de la pectine dont les propriétés feront l'objet des paragraphes suivants.

I.2.4.1) Guar – E 412

Le guar est un polysaccharide neutre, le plus important dans la famille des galactomannanes. Il provient de *Cyamopsis tetragonolobus*, plante annuelle de la famille des légumineuses qui pousse en Inde et au Pakistan. Il est constitué d'une chaîne de β -D mannose sur laquelle sont branchées des unités α -D galactose (figure I.9). Il y a 1 galactose pour 2 mannoses. La présence de cette quantité importante de d'unités de galactose branchées facilite la pénétration de l'eau à l'intérieur de la structure et l'écartement des chaînes de mannose. Le guar est donc soluble à froid. Il est ainsi un épaississant dont l'hydratation diminue en présence de sels ou de sucre.

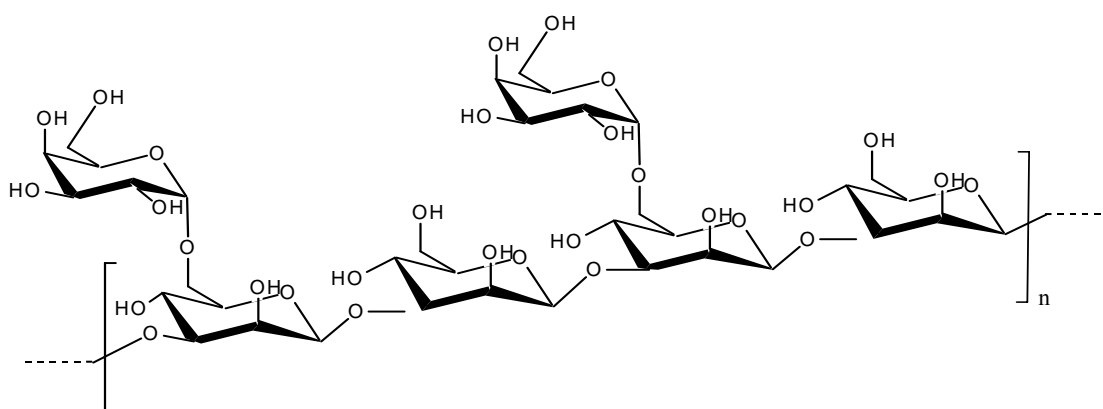


Figure I.9 : Structure de la gomme de guar (Viebke, 1995).

Son poids moléculaire est d'environ 10^3 kDa et confère un comportement hautement rhéofluidifiant à la formulation à cause des enchevêtrements topologiques (Bourriot et coll., 1999). La viscosité du guar est de l'ordre de 1 à 6 Pa.s à 1% et à température ambiante sous faible agitation. Le guar est stable aux forts cisaillements et il ne présente aucune propriété de gélification. Enfin, il présente des synergies par associations intermoléculaires avec des polysaccharides linéaires comme le xanthane. Le tableau I.1 résume quelques applications alimentaires de ce polysaccharide. Le guar est rarement utilisé seul, mais surtout en association avec d'autres épaississants.

Tableau I.1 : Applications alimentaires du guar.

<i>Principales applications</i>	<i>Propriétés du guar</i>	<i>Exemples d'association</i>
Boissons	corps, tenue en bouche	
Sauces	épaississant	xanthane, amidon
Produits de panifications	renforce le réseau de gluten	xanthane, caroube
Produits laitiers	texturant	carraghénanes, caroube

1.2.4.2) Xanthane – E 415

Le xanthane est obtenu par la fermentation de sucres par la bactérie *Xanthomonas campestris*. C'est un exopolysaccharide ayant un poids moléculaire très élevé, encore plus élevé que le guar (entre 10^3 - 10^4 kDa). La chaîne principale est formée de molécules de D-glucose sur laquelle sont branchées des chaînes latérales. On trouve une chaîne latérale pour deux molécules glucose. La chaîne latérale est constituée de trois sucres : un α -D mannose, un acide β -D glucuronique et un α -D mannose terminal (figure I.10). La présence d'acide glucuronique et d'acide pyruvique confère au xanthane un caractère anionique marqué. Dans les milieux alimentaires, ces fonctions acides sont neutralisées par les cations Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} . Toutefois, contrairement au guar, le xanthane est un biopolymère qui est chargé négativement dans la gamme habituelle de pH et peut donc présenter des interactions électrostatiques avec des protéines. Cependant, l'incompatibilité thermodynamique demeure la règle (Syrbe et coll., 1998).

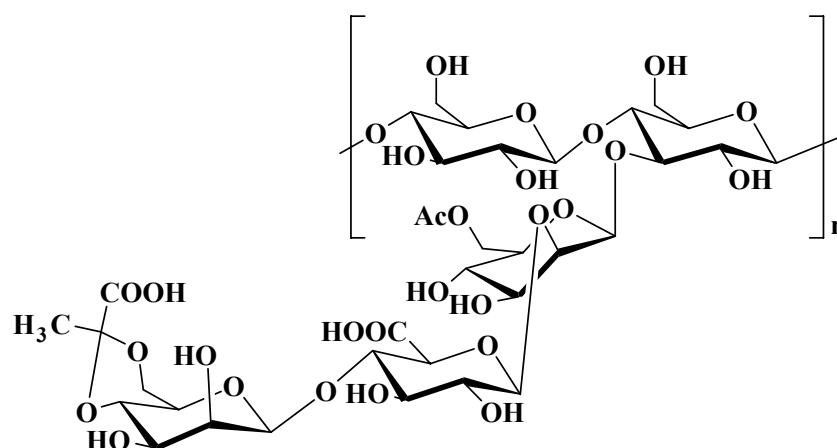


Figure I.10 : Structure de l'unité de répétition du xanthane produit par *Xanthomonas campestris* (d'après Nankai *et coll.*, 1999).

Le xanthane est également un épaississant soluble à froid en raison du degré de branchement élevé et des charges répulsives des groupements acides. En présence d'électrolytes, les molécules de forme hélicoïdale (simple ou doubles hélices) peuvent être assimilées à des bâtonnets rigides qui n'ont pas tendance à s'associer entre eux (Capron *et coll.*, 1997 ; Rodd *et coll.*, 2000). Ceci explique la rigidité des chaînes de xanthane et la faiblesse du réseau entre les macromolécules qui n'impliquent que des liaisons hydrogène. Ainsi, les solutions de xanthane présentent un comportement rhéofluidifiant avec un seuil d'écoulement qui leur confère un pouvoir de suspension, au-delà du seuil. L'écoulement du produit est facile. Sa viscosité est élevée et dépend peu de la température, tant que la température de transition (70 à 80°C) n'est pas atteinte car les bâtonnets restent peu déformables. Il faut mentionner que le xanthane est le seul polysaccharide alimentaire qui présente un seuil d'écoulement. Des particules dispersées dans une solution ont naturellement tendance à décanter ou à flotter. Le seuil d'écoulement s'oppose à ces mouvements. Les particules restent donc réparties de façon homogène après dispersion. Le xanthane est compatible avec les autres polysaccharides ; en particulier, il développe des synergies avec le guar, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité. Il est stable en milieu acide et il ne précipite pas en présence de concentrations élevées de sels (comme une saumure à 250 g/L).

Enfin, le xanthane, par sa mise en œuvre à froid, son seuil d'écoulement, sa résistance à l'acidité, sa viscosité à chaud est le texturant de choix des sauces (mayonnaise, sauce salade,...). Alors qu'une mayonnaise classique contient 80% d'huile, une sauce allégée industrielle contient parfois moins de 30% d'huile : il faut remplacer l'huile manquante par de

l'eau « texturée » ! Quelques-unes des principales applications alimentaires du xanthane sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Applications alimentaires du xanthane.

<i>Principales applications</i>	<i>Propriétés du xanthane</i>	<i>Exemple d'association</i>
Sauces	mise en œuvre à froid seuil d'écoulement résistance à l'acidité viscosité à chaud	guar, amidon
Produits laitiers	viscosité à chaud	guar, carraghénanes

I.2.4.3) Pectines – E 440

De tout temps, la pectine contenue dans les fruits a été utilisée par les ménagères pour gélifier confitures et gelées. Actuellement, elle est extraite du marc de pomme et des écorces de citrus. Les pectines extraites ont un taux d'estérification élevé (pectines HM), et peuvent être transformées en pectines faiblement estérifiées (pectine LM) par déméthylation. Ainsi, la pectine est normalement classifiée selon son degré d'estérification DE qui définit aussi les conditions dans lesquelles la pectine peut former des gels (Thakur et coll., 1997).

Les pectines HM sont solubles à chaud. Au refroidissement dans un milieu acide ($2,5 < \text{pH} < 4$) et sucré (extrait sec $> 60\%$), elles forment des gels à texture courte et cohérente qui sont thermostables. Par contre, les pectines LM forment un gel en fonction des conditions du milieu : teneur en calcium, acidité et extrait sec. On peut résumer l'influence des facteurs du milieu comme suit :

- Quand la concentration du calcium dans le milieu augmente, la température de gélification augmente.
- Quand l'extrait sec du milieu augmente, la vitesse de gélification augmente.
- Quand le pH du milieu augmente, la vitesse de gélification diminue.

La pectine est, comme le xanthane, un polysaccharide anionique carboxylé, mais dont la masse moléculaire est bien inférieure à celle du guar et du xanthane (environ 10^2 kDa). Contrairement aux mélanges de protéines et de xanthane, la co-solubilité, la complexation et la séparation de phases peuvent avoir lieu en fonction de la nature de la pectine, de celle de la protéine, de la teneur en calcium et du pH (Beaulieu et coll., 2001 ; Girard et Schaffer-Lequart, 2007). Cependant, la pectine LM (DE $\approx 38\%$) utilisée dans ce travail ne devrait pas

présenter des propriétés de gélification sans l'addition de calcium, en dépit de la teneur élevée en sirop de glucose. De même, la pectine devrait seulement faiblement interagir avec les protéines sériques à pH 7 en raison de leur point isoélectrique situé entre 4,6 et 5,2. Néanmoins, la pectine pourrait tout de même interagir avec le sirop de glucose parce que le sucre et les molécules semblables tendent généralement à déshydrater la pectine en solution.

Les principales applications alimentaires de la pectine LM qui nous intéresse dans ce travail sont présentées dans le tableau I.3. Enfin, le tableau I.4 récapitule et compare l'ensemble des caractéristiques des trois polysaccharides utilisés dans ce travail.

Tableau I.3 : Applications alimentaires de la pectine LM.

<i>Domaines</i>	<i>Applications</i>	<i>Fonctionnalités</i>	<i>Associations</i>
Fruits	confitures allégées	gélifiant	guar, xanthane
Pâtisserie	nappages	gélifiant thixotrope	alginate
Biscuiterie	fourrages		carraghénanes
Laiterie	préparations de fruits pour yaourts et autres produits laitiers	gélifiant	gélatine agar

Tableau I.4 : Comparaison entre les caractéristiques de nos trois polysaccharides.

<i>Polysaccharides</i>	<i>Taille</i>	<i>Charge</i>	<i>Effets</i>
Guar	$\approx 10^3$ kDa	neutre	épaississant interaction avec le xanthane $\approx 10^3$ kDa
Xanthane	$> 10^3$ kDa	- - -	épaississant synergie avec le guar $\approx 10^3$ kDa gélifiant
Pectine LM	$\approx 10^2$ kDa	-	dépend du niveau d'interactions avec le milieu (sucre, calcium,...)

I.2.5) Gélatine

A la différence des autres agents stabilisants comme les polysaccharides, la gélatine est une protéine. Naturellement présente dans les pâtés et autres charcuteries, la gélatine est souvent utilisée à des doses supérieures aux doses employées pour les autres agents stabilisants (2 à 8%), sauf dans les mousses laitières (autour de 0,5%). Sa solubilisation

demande un traitement thermique (35 à 50°C), mais son utilisation à une concentration inférieure à 0,5% permet de la dissoudre à froid, ce qui facilite sa préparation.

La gélatine fond dans la bouche comme la matière grasse, d'où son utilisation comme substitut de matière grasse. Elle est souvent combinée avec des polysaccharides pour améliorer la texture du produit. Pour ces raisons, la principale application de la gélatine se trouve dans le domaine de la confiserie, en particulier les Oursons auxquels la gélatine confère leur texture caractéristique. En plus, grâce à ses propriétés moussantes en tant que protéine, la gélatine est utilisée dans la fabrication des Marshmallows et des produits aérés. Le tableau I.5 résume les domaines d'applications les plus courants de la gélatine.

Tableau I.5 : Applications alimentaires de la gélatine.

Domaines	Applications	Fonctionnalités	Associations
Confiserie	gélifiés (oursons)	gélifiant	pectine
	pâtes à mâcher		
	gomme dures		
	marshmallows	foisonnant	
Charcuterie	gelée charcutière	gélifiant	
	aspics		
Laiterie	beurre allégé	gélifiant	
	margarine allégée	fondant en bouche	
	mousse bavarois	foisonnant	carraghénanes
Boissons	vins	collage	

I.2.6) Sucres

Le sucre est présent dans toutes les recettes de pâtisserie, de viennoiserie et de confiserie : les tartes, les glaces, les confitures... La liste est longue à établir car le sucre est un ingrédient de base très utilisé. Outre son rôle au niveau gustatif, le sucre est fermentescible et utilisé par exemple dans le pain. Il a également un rôle de conservateur car il fixe l'eau autour de lui, inhibant l'utilisation de l'eau par les microbes pour leur développement : on parle de pouvoir hygroscopique. Par exemple, chaque molécule de saccharose est capable de fixer six molécules d'eau qui ne sont plus libres.

Le sucre est un dépresseur de l'activité de l'eau qui correspond au pourcentage d'eau libre par rapport à la quantité totale d'eau. Le meilleur exemple de ce rôle est donné par les

confitures ou les pâtes de fruit. Dans ce cas, le saccharose est utilisé en tant que gélifiant en ajoutant de 0,4 à 1% de pectine de fruit et de 0,6 à 0,9% d'acide citrique qui facilitent l'action de la pectine. Cette capacité à fixer l'eau lui confère d'autres rôles en formulation alimentaire, notamment l'augmentation de la viscosité des milieux grâce à sa masse souvent supérieure aux autres édulcorants. Il en est de même pour les mousses ou les crèmes qui deviennent plus fermes et donc plus stables. En revanche, cette capacité à fixer l'eau peut générer un inconvénient lors du mélange direct avec des œufs par exemple. En effet, l'eau contenue dans les oeufs est attirée irrémédiablement vers le sucre et les protéines de l'œuf sont dénaturées.

Par ailleurs, le sucre est un dépresseur de température de congélation utilisé dans les crèmes glacées et les sorbets ; il apporte aussi du cassant et du croustillant aux biscuits, rend les pâtes sablées friables, joue un rôle de colorant grâce à la réaction de caramélisation (ou réaction de Maillard) et il en a bien d'autres.

Le sucre se présente sous différentes formes physiques. On distingue les sucres courants dont le principal est le sucre blanc, des sucres spéciaux comme le sirop de sucre liquide. Ce sirop est un mélange constitué d'eau et de sucres et il doit contenir plus de 62% de matière sèche. Une cuillère à soupe de sirop équivaut souvent à 10 g de sucre. Quand on parle de sucre, ce terme désigne souvent le saccharose composé de l'association d'une molécule de glucose et d'une de fructose, mais bien d'autres sucres bien différents du saccharose au niveau de leurs compositions chimiques en sont néanmoins proches au niveau de leurs propriétés. On parle du sucre inverti qui est un mélange en proportions équivalentes de glucose et de fructose obtenu lorsque la liaison simple entre ces deux sucres est rompue. Ce sucre inverti présente de meilleures propriétés que le saccharose.

Dans ce travail, nous nous intéresserons au D-glucose qui est obtenu à partir de l'amidon ou féculé. Celui-ci est constitué par l'enchaînement de millions de molécules de glucose. Lorsqu'on les détache par hydrolyse enzymatique ou acide, on obtient du D-glucose ou dextrose. Les noms dextrose, glucose ou D-glucose sont donc des équivalents. Selon le degré de détachement du glucose, on distingue plusieurs sortes de sirop de glucose. Ces sirops sont classés en fonction du pourcentage de glucose complètement libéré à partir de l'amidon, appelé le Dextrose Equivalent (DE). Ainsi, nous avons :

- les sirops à bas DE entre 0 et 20 : ils ne contiennent pas ou peu de glucose pur. Le glucose est donc essentiellement sous forme de chaînes d'amidon. Le sirop est épais et le goût est peu sucré ;
- les sirops à DE intermédiaires entre 20 et 95 : ils contiennent de plus en plus de sirop pur et le sirop est de moins en moins épais ;

- les sirops à fort DE $\approx 100\%$: ils contiennent presque 100% de glucose libre.

Le glucose existe aussi bien sous forme de sirop liquide que sous forme de poudre. En incorporant des sirops de glucose, on augmente la viscosité tout en gardant un goût moins sucré que le saccharose, ce qui est un avantage en glacerie. Au niveau législatif, les sirops de glucose doivent contenir plus de 70% de matière sèche et plus de 20% de glucose pur soit DE > 20 . Les sirops de glucose déshydratés, plus de 93% de matière sèche et DE > 20 .

Quelques travaux de recherche se sont intéressés au rôle du sucre dans les formulations foisonnées. Le Meste et coll. (2002) ont confirmé que les sucres sont les substances les plus utilisées pour stabiliser les protéines. De plus, lors d'une étude sur la stabilité des systèmes aérés contenant du blanc d'œuf en concentration constante et du sucre à des pourcentages qui varient de 50 à 70%, Lau et Dickinson (2005) ont montré que :

- tous les échantillons contenant 70% ou plus de sucre étaient stables pendant au moins 2 heures après le foisonnement ;
- les échantillons contenant 50% de sucre était clairement moins stables avec des phénomènes de drainage et de crémage significatifs ;
- la stabilité des échantillons contenant une quantité de sucre intermédiaire (60%) était aussi bien influencée par la concentration en protéines que par le temps de battage. Cette stabilité était améliorée à des concentrations plus élevées en protéines et pour un temps d'aération plus long.

Ainsi, la réduction de concentration en sucre dans un système aéré accélère les processus de déstabilisation de la mousse. Globalement, les échantillons contenant moins de 60% de sucre présentent rapidement des phénomènes de déstabilisation.

D'après les auteurs cités précédemment, la quantité de gaz incorporée augmente quand la concentration en sucre diminue. Ceci n'est pas surprenant puisque la réduction de la teneur en sucre est accompagnée par la diminution de la viscosité de la phase continue, ce qui permet une incorporation plus facile de la phase gaz ainsi qu'une mobilité plus importante des protéines aux interfaces gaz-liquide. Les clichés pris par les auteurs à l'aide de la microscopie confocale à balayage laser (CLSM) indiquent que la réduction de la quantité de sucre a pour conséquence l'augmentation de la taille des bulles, ce qui nuit à la stabilité et à la diminution de la densité de la mousse à cause de la diminution de la viscosité de la phase continue.

I.2.7) Effet de la présence de particules solides sur les propriétés de la mousse

Le phénomène de stabilisation des mousses par des particules solides a fait récemment l'objet d'une attention particulière dans le monde de la recherche, en grande partie grâce aux résultats intéressants obtenus sur les émulsions (Hunter et coll., 2008). Toutefois, l'action des particules solides sur la stabilisation des mousses est bien plus complexe que dans les émulsions notamment à cause de la différence significative de densité entre les deux phases. De plus, il y a plus de risque de déstabilisation, notamment par disproportionnement, à cause de la capacité des particules solides à agir comme un agent « antimousse ».

Cependant, il a été montré que la stabilisation est favorisée par des particules partiellement hydrophobes, présentant des angles de contact proches de 90° , alors que les particules hydrophobes avec des angles de contact supérieurs à 90° sont plutôt utilisées comme agent de démoussage, en combinaison avec d'autres additifs (Binks, 2002). La figure I.10 schématise l'organisation des particules solides aux interfaces gaz-liquide.

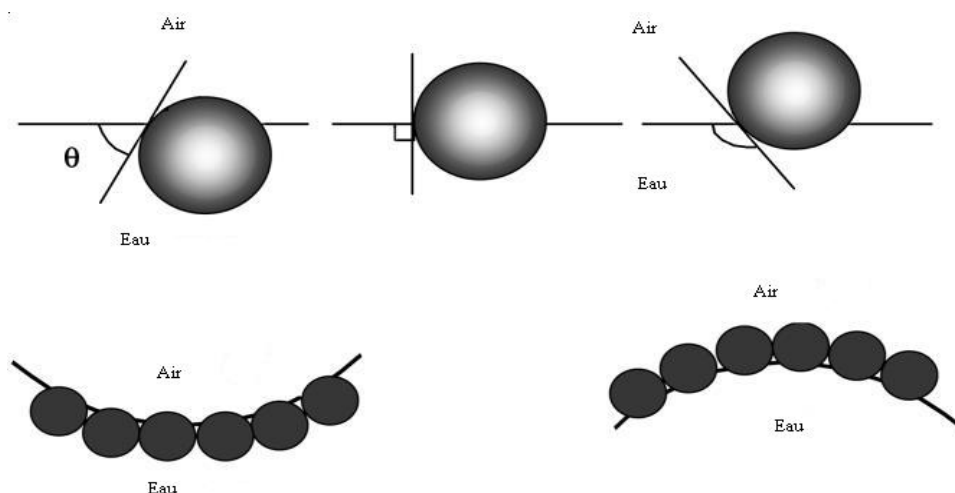


Figure I.10 : Organisation des petites particules sphériques à l'interface air-eau d'après Binks (2002).

La plupart des travaux sur la stabilisation des mousses par des particules seules ont été menés avec des particules colloïdales de silice qui ont l'avantage de présenter une hydrophobicité de surface contrôlable par greffage de groupes silanols $-\text{SiOH}$ (Binks et Horozov, 2006). Ils ont montré que les particules de silice sont capables de former et de stabiliser des mousses par un ralentissement simultané du drainage et surtout du disproportionnement. L'hydrophobicité d'une silice plutôt hydrophile peut également être augmentée par « écrantage » des effets électrostatiques (Dickinson et coll., 2004), mais aussi par la formation de pseudo-gels de surface à force ionique élevée en fonction de la nature des ions mis en jeu (Kostakis et coll., 2006).

Des expériences conduites à partir de particules de polymères ont également été reportées (Alargova et coll., 2004). Ces auteurs ont utilisé des particules de polymères en forme de bâtonnet avec une longueur moyenne de 23,5 μm et un diamètre moyen de 0,6 μm et ils ont montré que ces particules non sphériques agissent comme un agent stabilisant très efficace des mousses en l'absence d'autres additifs. Bindal et coll. (2002) ont montré que la quantité de mousse formée augmente proportionnellement à la concentration en solide et à l'inverse de la taille des particules. A contrario, l'augmentation de la polydispersité réduit la quantité de mousse formée, tandis que les études quantitatives sur l'influence de la morphologie des particules font encore défaut. Cependant, si l'on extrapole les résultats obtenus pour la flottation, il semble que des « plaquettes » stabilisent mieux les interfaces que des sphères, alors que les « aiguilles » percent les interfaces et favorisent la déstabilisation.

La stabilisation des mousses par des particules colloïdales en parallèle à d'autres modes de stabilisation est beaucoup plus fréquente qu'on ne pourrait le croire, par exemple dans les systèmes alimentaires. Les principales protéines du lait sont présentes sous forme de micelles (≈ 100 nm) (Cayot et Lorient, 1998), les protéines du lactosérum sont souvent partiellement agrégées (≈ 10 nm), notamment suite aux traitements thermiques et mécaniques (≈ 100 nm), et les globules gras (≈ 1 μm) sont connus pour participer à la stabilisation des émulsions foisonnées telles que la crème glacée (Goff et coll., 1999), la crème fouette (Brooker et coll., 1986) ou les produits pâtisseries (Brooker et coll., 1993). Le rôle des cristaux de matière grasse, bien connu dans la stabilisation des émulsions E/H comme la margarine (Rousseau, 2000) est en revanche moins bien défini dans le cas des mousses. Globalement, on retiendra de l'ensemble de ces travaux qu'une quantité trop faible de matière grasse aboutit à une déstabilisation des mousses, de même qu'une matière grasse trop faiblement cristallisée. Toutefois, l'aptitude des cristaux de matière grasse à stabiliser seuls les interfaces gaz-liquide est en général assez limitée et ils ne peuvent agir au mieux qu'en synergie avec les protéines (Hotrum et coll., 2004).

En conclusion, même s'il s'agit d'un sujet de recherche actuel de la physico-chimie, la stabilisation d'une phase dispersée par des particules solides dans un milieu réel, par exemple alimentaire, reste une problématique difficile à appréhender car elle peut difficilement être isolée des autres modes de stabilisation, notamment de celui dû aux protéines et de la gélification de la phase continue. De plus, aux concentrations où elles sont utilisées, les particules colloïdales ne se contentent pas de modifier les propriétés de l'interface, mais elles

peuvent également affecter la viscosité, voire la viscoélasticité du milieu, et il est souvent difficile de distinguer quels sont les mécanismes dominants.

En conclusion, il semble clair que la formulation joue un rôle incontournable dans la formation des produits foisonnés car elle conditionne les interactions entre les différents ingrédients (protéines de lait, hydrocolloïdes, sucre,...) et les interactions entre ces ingrédients et les bulles d'air. La stabilité des produits foisonnés est également assurée par l'incorporation d'ingrédients qui jouent un rôle sur les propriétés de la phase continue, notamment sur sa viscoélasticité. La formulation joue donc un rôle essentiel dans la fabrication des mousses alimentaires, mais c'est le procédé qui permet la formation de microstructure de la mousse. Si l'influence des paramètres du procédé reste mal comprise à ce jour, c'est sans doute à cause de l'interaction formulation-procédé qui rend l'effet de ces paramètres fortement dépendant de la formulation.

I.3) Le foisonnement : procédé et équipements

Tout d'abord, le terme foisonnement est une expression générique du domaine des matériaux qui est synonyme d'expansion de volume par incorporation d'une phase gaz, celle-ci étant le plus souvent de l'air. En pratique il existe deux familles d'aliments aérés selon l'origine de la phase gaz incorporée :

- Elle peut être produite *in situ*, par voie chimique (décomposition du bicarbonate de sodium...) ou biochimique (la bière et le pain sont les exemples les plus connus...), par traitement thermique à partir de l'évaporation du liquide interstitiel (céréales soufflées, beignets ...) ou encore par détente par la vaporisation d'un gaz dissous (cornflakes ...);
- Elle peut être incorporée au cours d'une opération de « mélange ».

Par la suite, l'expression « produit foisonné » sera réservée aux aliments appartenant à la seconde catégorie. Par extension, « foisonnement » désignera une opération unitaire du Génie Alimentaire. Celle-ci est connue dans la pratique industrielle sous les noms de battage, fouettage ou aération. Elle a pour objet de disperser une phase gaz qui n'est pas formée *in situ* sous forme de fines bulles dans une matière première liquide ou pâteuse.

I.3.1) Analyse du procédé de l'opération de foisonnement en continu

Nous allons maintenant nous placer « à formulation fixée » et chercher à quantifier l'influence des paramètres d'action géométriques et opératoires sur le foisonnement. Quel que soit le type de foisonneur et le mode de fonctionnement, deux types d'écoulements peuvent être observés dans un cas général à l'échelle du foisonneur :

- *Le régime d'écoulement laminaire* dans lequel les forces viscoélastiques dominent ;
- *Le régime d'écoulement turbulent* dans lequel la phase continue est constituée d'agrégats de fluide de tailles et vitesses instantanées différentes qui ont des déplacements quasi-aléatoires par rapport au mouvement d'ensemble du fluide.

Dans les deux régimes, la rupture par des effets gravitationnels peut être négligée dans les foisonneurs. On notera que d'un point de vue qualitatif, la force motrice du foisonnement est la puissance dissipée par une agitation mécanique qui est à priori bien supérieure à celle engendrée par l'écoulement axial pour les produits visqueux, sauf dans les cas particuliers des mélangeurs statiques. Cependant, cette hypothèse devrait être confirmée dans le cas de produits de faible viscosité car aucune étude ne le permet quantitativement à l'heure actuelle. En fait, les unités rotor-stator dissipent une quantité importante d'énergie dont seulement une petite fraction est réellement utilisée pour la dispersion du gaz. Du point de vue du foisonnement, les performances des unités rotor-stator sont correctes en régime laminaire, meilleures en régime turbulent, mais très médiocres dans la région de transition entre ces régimes (Kroezen et coll., 1988a).

Dans la suite, nous proposerons une description énergétique du foisonnement à l'échelle du foisonneur, en nous limitant au cas des systèmes rotatifs.

I.3.1.1) Approche énergétique à l'échelle du foisonneur

L'analyse du foisonnement à l'échelle macroscopique repose le plus souvent sur une approche énergétique qui consiste à corréler les paramètres clés du foisonnement (le taux de foisonnement, mais surtout la taille moyenne des bulles qui peut être assimilée à un critère de stabilité) en fonction de la puissance ou de l'énergie mécanique dissipée. Dans le cas du foisonneur rotatif fonctionnant en continu, la puissance dissipée W s'obtient par l'expression suivante :

$$W = 2\pi NC \quad (I.4)$$

N est la vitesse d'agitation et C est le couple mesuré sur l'axe de l'agitateur. Pour l'extrapolation, on ramène le plus souvent la puissance ou l'énergie au volume ou à la masse de fluide traité. La puissance dissipée varie selon le régime d'écoulement. La transition entre les régimes laminaire et turbulent peut en général être prédite à partir du nombre adimensionnel de Reynolds (Re) dans les systèmes rotatifs. La définition de ce nombre fait également appel à la dimension de l'agitateur D, à la viscosité de la phase continue η (supposée newtonienne) et à sa masse volumique ρ_L :

$$Re = \frac{\rho_L N D^2}{\eta} \quad (I.5)$$

Dans le cas des systèmes rotatifs à faible entrefer (le diamètre de l'agitateur ou du rotor est proche de celui du stator), l'écoulement correspond à celui rencontré entre deux cylindres concentriques (système de Couette). Dans ce cas, c'est la vitesse relative entre le rotor et le stator qui gouverne l'écoulement. Cette configuration admet des transitions de régime supplémentaires qui sont mieux décrites par un nombre adimensionnel de Taylor :

$$Ta = \frac{4\rho_L \cdot (2\pi N R_R) (R_S - R_R)^{3/2}}{\eta_L \cdot R_R^{1/2}} \quad (I.6)$$

où R_S et R_R sont respectivement les diamètres du rotor et du stator. A partir d'un nombre de Taylor voisin de 40, une instabilité hydrodynamique dite de Taylor-Couette se traduit par l'apparition de tourbillons contrarotatifs de Taylor qui peuvent évoluer à des valeurs de Ta plus élevées vers des formes instables (à vagues ou chaotique). Dans le cas des systèmes à faible entrefer équipés de pales ou de dents, le nombre de Taylor est parfois utilisé à la place de Re, bien que l'écoulement ne soit plus de type « Couette » au sens strict et que la présence des tourbillons de Taylor ne soit pas toujours observée selon les géométries du stator et du rotor. C'est le cas, par exemple, pour les échangeurs à surface raclée ou ESR (Stranzinger et coll., 2001).

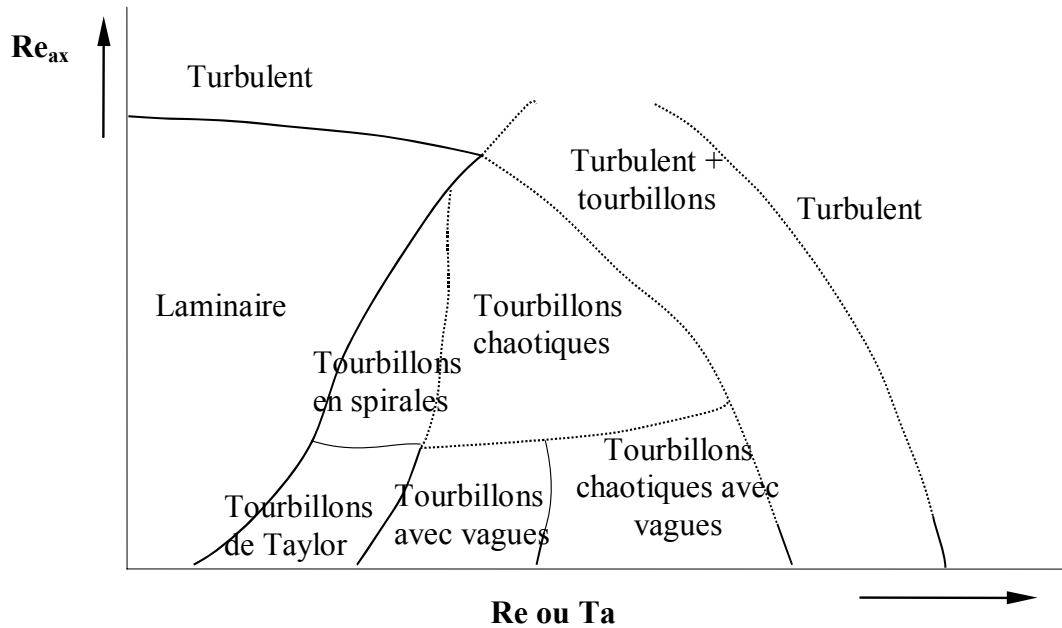


Figure I.11 : Régimes d'écoulement dans un ESR sans lames (adapté de Härröd, 1986).

Dans le cas d'un foisonneur rotatif continu, il faut rappeler qu'il y a superposition d'un écoulement axial sur l'écoulement radial et éventuellement des tourbillons de Taylor, ce qui complique encore l'hydrodynamique du foisonneur. La figure I.11 montre la complexité des régimes d'écoulement possibles dans le cas d'un ESR en fonction de l'intensité du nombre de Reynolds (ou de Taylor) et du nombre de Reynolds axial Re_{ax} qui utilise la vitesse moyenne axiale en lieu et place du produit ND au numérateur de l'équation I.5. Lorsque l'écoulement est monophasique, il existe généralement une courbe caractéristique ou *courbe de puissance* qui relie la puissance dissipée sous forme adimensionnelle à un nombre adimensionnel caractéristique de l'écoulement. Cette courbe est indépendante des propriétés du fluide tant que celui-ci est newtonien. Pour les systèmes rotatifs, le facteur adimensionnel est appelé *nombre de puissance* ou *nombre de Newton* (Ne).

$$Ne = \frac{W}{\rho_L N^3 D^5} \quad (I.7)$$

Les courbes de puissance sont en général de la forme Ne vs. Re , voire Ne vs. Ta pour certains systèmes à faible entrefer (figure I.12). Elles font clairement apparaître une zone laminaire où le produit $Ne \cdot Re$ (respectivement $Re \cdot Ta$) est constant, puis une zone correspondant au régime turbulent où Ne est indépendant de Re . On posera en régime laminaire :

$$Re \cdot Ne = K_p \quad (I.8)$$

où K_p est un nombre sans dimension appelé constante de puissance qui ne dépend que du type d'équipement (type de rotor...) dans le cas de fluides newtoniens. Un exemple de courbe Ne vs. Re dans le cas d'un foisonneur rotor-stator à dents est fourni sur la figure I.12.

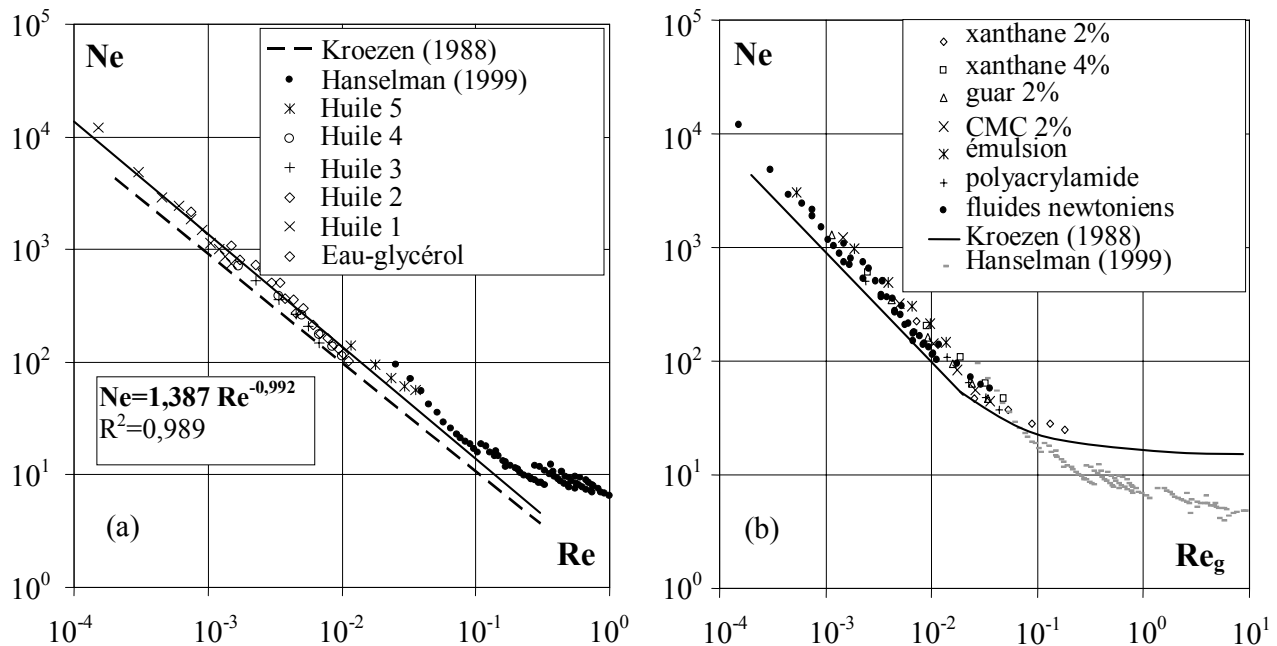


Figure I.12 : Exemples de courbes Ne versus Re dans le cas d'un foisonneur rotor-stator à dents : (a) pour des fluides newtoniens ; (b) pour des fluides non-newtoniens (adapté de Labbafi et coll., 2005).

On retiendra donc que qualitativement, la puissance mécanique consommée par un foisonneur augmente comme son diamètre à la puissance 3 en régime laminaire et à la puissance 5 en régime turbulent. Une comparaison des puissances dissipées par unité de volume utile par une colonne à faible entrefer et une unité rotor-stator est disponible chez Labbafi (2006). En règle générale, les unités rotor-stator présentent les valeurs de puissance dissipée par unité de volume ε les plus élevées à cause de leur faible volume utile.

I.3.1.2) Approche mécanique à l'échelle du foisonneur

L'approche mécanique consiste à traduire l'énergie dissipée ε sous la forme d'une force ou d'une contrainte s'exerçant sur les bulles à partir d'une quantité mesurable à l'échelle du foisonneur par la perte de charge et le couple moteur. On distinguera encore deux cas :

- *Laminaire* : ce sont les gradients de vitesse entre les filets de fluide qui sont responsables de la déformation et de la rupture de la bulle ; on les estime à l'échelle du foisonneur par un gradient de vitesse moyen calculé en moyenne spatiale ($\dot{\gamma}$). On disposera alors d'une relation entre ε et N si l'on est capable de relier le gradient de vitesse moyen à N . La

méthode la plus simple est due à Metzner et Otto (1957) et elle reste encore la plus communément appliquée de nos jours :

$$\dot{\gamma} = K_s N \quad \text{et} \quad \varepsilon \approx \eta \dot{\gamma}^2 \propto N^2 \quad (\text{I.9})$$

où K_s est un paramètre adimensionnel appelé constante de cisaillement, ce qui est en accord avec l'approche énergétique.

- *Turbulent* : dans ce cas, la viscosité n'intervient plus aux échelles de rupture et l'énergie dissipée correspond à l'énergie cinétique turbulente des agrégats. Si l'on suppose que la théorie de Kolmogorov de la turbulence homogène isotrope est applicable (Bertrand et Midoux, 1993), on peut montrer que ce sont les agrégats du domaine inertiel (les « transporteurs d'énergie ») qui sont principalement responsables de la rupture (Dalmazzone, 2000). Soit un agrégat de taille l et de vitesse quadratique moyenne u_t , les contraintes exercées par les agrégats sont homogènes à $\rho_L u_t^3$ et on a alors :

$$\varepsilon \approx \frac{\rho_L u_t^3}{l} \quad (\text{I.10})$$

sachant que lorsque Ne est indépendant de Re , l'approche énergétique fournit :

$$\varepsilon \propto N^3 \quad (\text{I.11})$$

Les deux approches sont en accord si $u_t \sim N$.

I.3.1.3) Cas particulier du régime laminaire

Contrairement au régime turbulent dans lequel la viscosité n'intervient que très peu, la difficulté de l'analyse du foisonnement en régime laminaire résulte du caractère non-newtonien des émulsions à foisonner. Il s'agit donc dans un premier temps d'étendre les courbes de puissance aux milieux rhéologiquement complexes. Une des simplifications possible est alors de considérer que dans la zone d'intérêt, la viscosité apparente de la phase continue peut être modélisée par une loi d'Ostwald de Waele, c'est-à-dire une loi puissance à deux paramètres (Couarraze et Grossiord, 2000) :

$$\eta_L = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{I.12})$$

où k et n sont des grandeurs strictement positives appelées respectivement *consistance* et *indice d'écoulement*. On rappelle que l'on a $0 < n < 1$ dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant.

L'hypothèse de Metzner et Otto consiste à supposer que l'équation I.9 reste valable dans le cas de fluides d'Ostwald tant que l'indice d'écoulement n'est pas trop petit. Bien que parfois mise en défaut, cette hypothèse semble valable dans les foisonneurs rotor-stator à

faible entrefer, comme l'ont montré Thakur et coll. (2004b) et Labbafi et coll. (2005). Les méthodes permettant d'estimer K_S et de vérifier son applicabilité aux fluides rhéofluidifiants ont été comparées par Thakur et coll. (2004b). L'une des plus rigoureuses est l'*analogie de Couette virtuelle* (Aït-Kadi et coll., 2002) qui consiste à déterminer une géométrie de Couette virtuelle qui consomme la même puissance que le foisonneur pour un fluide newtonien. Elle revient à utiliser le foisonneur comme un rhéomètre commercial. Dans le cas des systèmes statiques, on pourra consulter le travail de Arzate et coll. (2004).

En pratique, on retiendra que ces approches permettent d'obtenir des généralisations de l'équation I.8 telles que :

$$Re_g \cdot Ne = K_p \quad (I.13)$$

où Re_g est un nombre de Reynolds généralisé défini par :

$$Re_g = \frac{\rho_L N^{2-n} D^2}{k \cdot K_S^{n-1}} \quad (I.14)$$

La figure I.12b est une illustration de l'application de cette méthode.

Tableau I.6. Corrélations permettant d'estimer la vitesse moyenne de cisaillement dans un ESR.

Référence	Modèle	Remarque
Trommelen (1971)	$\dot{\gamma} = \frac{2\pi R_R N}{\delta}$	$\delta \approx 10^{-6}$ m
Leuliet (1986)	$\dot{\gamma} = 3,213 \cdot 10^{-4} \cdot 1,45^{n_1} \cdot n_1^{-0,7115} \cdot F_L + 23,44 \cdot F_L^{-0,03} \cdot n_1^{0,1754} \cdot N$	n_1 : nombre de lames
Maingonnat (1987)	$\dot{\gamma} = 1,3^{n_1} \cdot \xi \cdot F_L + \beta \cdot N$	β et ξ lus sur des abaques
Naimi (1989)	$\dot{\gamma} = \frac{\sqrt{v_L^2 + (2\pi R_R N)^2}}{\delta}$	$\delta = R_S - R_R$
Härröd (1990)	$\dot{\gamma} = 2\pi N \cdot \frac{R_S^2 + R_R^2}{R_S^2 - R_R^2}$	

I.3.1.4) Exemples d'applications en régime laminaire

Dans le cas des ESRs, on notera qu'il existe un certain nombre de corrélations pour estimer le gradient moyen de vitesse et donc K_S sans nécessiter d'étude expérimentale (tableau I.6). On remarquera que trois sur cinq tiennent compte de l'écoulement axial en plus

de l'agitation mécanique, mais que seulement deux prennent en compte le nombre de lames. Cependant, ces corrélations reposent soit sur des hypothèses théoriques différentes, soit sur des études expérimentales effectuées avec des géométries différentes. Par conséquent, elles fournissent parfois des estimations assez éloignées les unes des autres. Leur utilisation pour prédire la capacité des ESRs à disperser un gaz en régime laminaire est donc sujette à caution, notamment à cause de leur dépendance à la géométrie et au positionnement des lames. Leur utilisation ne doit être envisagée que dans le cas où une étude expérimentale complète n'est pas possible et que la géométrie utilisée s'approche de celle utilisée pour établir la corrélation considérée.

Contrairement aux ESRs, on ne dispose pas d'études théoriques permettant de prédire le gradient de vitesse moyen ou la constante de cisaillement K_S en régime laminaire dans un cas général. Pour les systèmes rotor-stator à dents, Kroezen et coll. (1988) ont cependant estimé les valeurs de K_S comprises entre 46 et 85 pour huit unités pilotes de géométries différentes. Bien qu'intéressantes d'un point de vue qualitatif, la portée de ces études reste limitée pour l'industriel. En effet, les caractéristiques géométriques imposées par les équipementiers limitent souvent le choix du modèle. En revanche, Kroezen et coll. (1988) ont défini une formulation assez générale permettant d'estimer la courbe de puissance Ne vs. Re . En utilisant les définitions des constantes géométriques fournies par ces auteurs, on obtient dans le cas de dents carrées pour Ne et Re_g :

$$Ne = \frac{P_0}{\rho_L N^3 D^4 \cdot l_d \cdot d} \cdot \frac{(\pi \cdot D - m \cdot d)}{m \cdot r} \quad (I.15)$$

$$Re_g = \frac{\rho_L N^{2-n} D \cdot e}{k \cdot K_S^{n-1}} \cdot \left(71 + 553 \cdot \frac{e}{\sqrt{D \cdot d}} \right)^{-1} \quad (I.16)$$

où m est le nombre de rangées de dents, l_d est la longueur des dents, d est le côté d'un bout de dent, D est égal au diamètre du rotor augmenté de la longueur des dents, e est l'entrefer axial entre dents. On notera que Hanselmann et Windhab (1999) ont proposé des définitions alternatives pour ces deux nombres, celle de Re_g correspondant à l'équation I.16 si l'on néglige le terme entre parenthèses. La formulation de Kroezen et coll. (1988) semble cependant la plus générale puisque Labbafi et coll. (2005) ont pu superposer leurs résultats (figure I.12) à ceux de Kroezen et coll. (1988) et de Hanselmann et Windhab (1999). Labbafi et coll. (2005) ont également appliqué cette courbe au cas du foisonnement d'un topping en considérant la mousse comme un fluide pseudo-homogène de masse volumique celle de la mousse et de viscosité apparente obtenue expérimentalement grâce à l'analogie de Couette

virtuelle. Leurs résultats ont montré que l'émulsion foisonnée suit la courbe de puissance généralisée de la figure 26 aux fluides non-newtoniens lors du foisonnement (figure I.13).

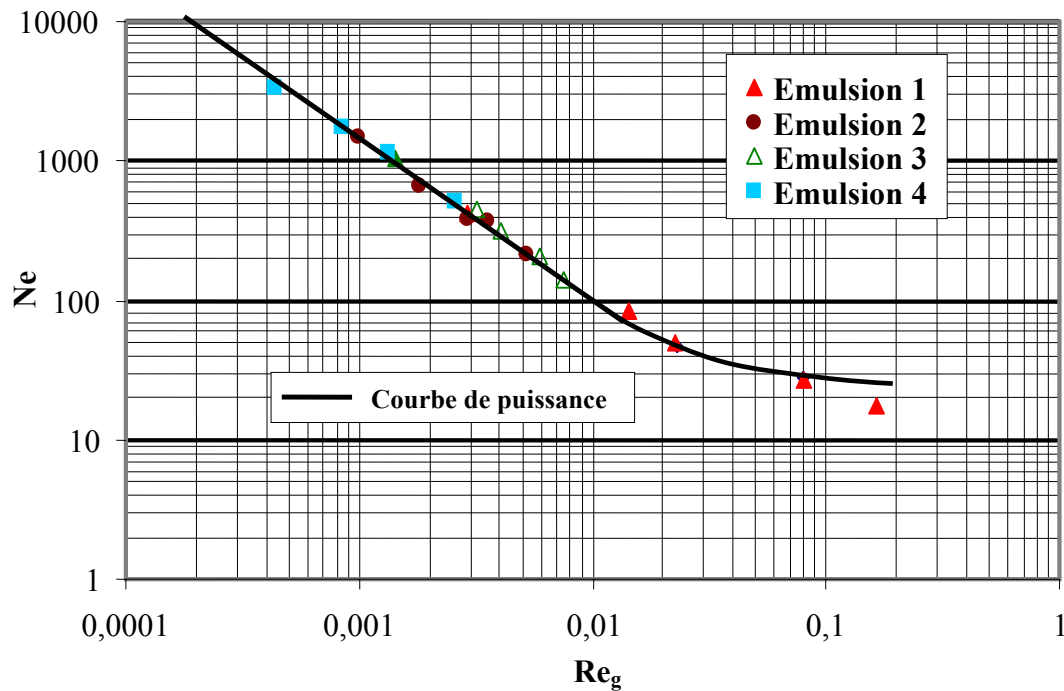


Figure I.13 : Application de l'analogie de Couette virtuelle au foisonnement en régime laminaire d'un topping de dessert lacté dans une unité rotor-stator (adapté de Labbafi et coll., 2005).

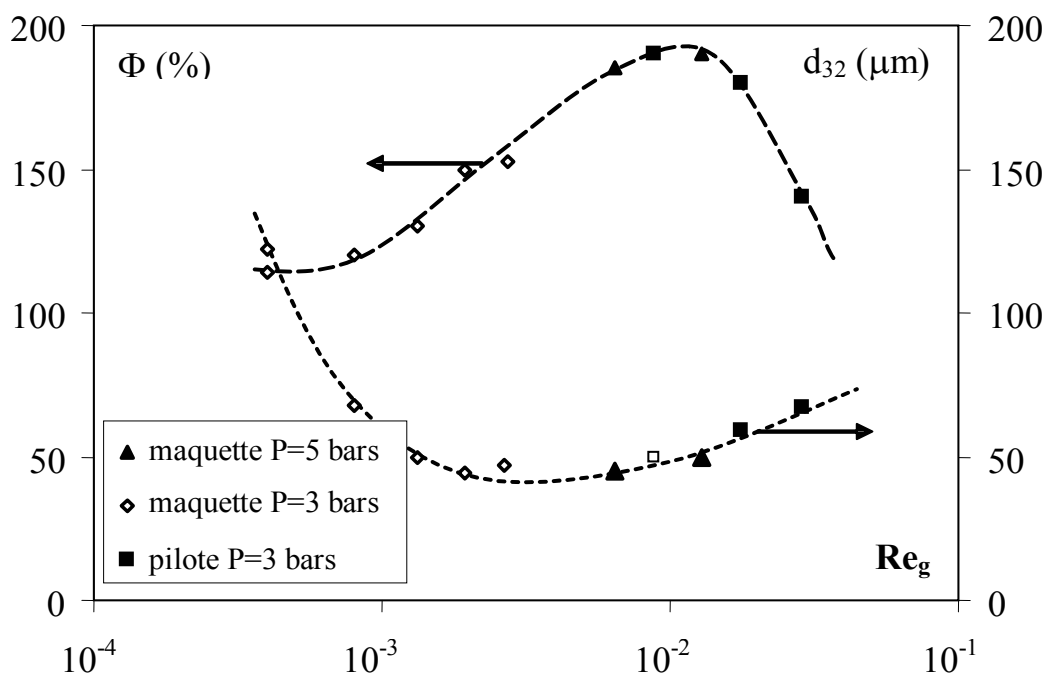


Figure I.14 : Evolution du taux de foisonnement (Φ) et du diamètre de Sauter des bulles (d_{32}) en fonction de Re_g pour un topping de dessert lacté à deux échelles : pilote et maquette (adapté de Bouaouina et coll., 2005b).

Ces auteurs ont également confirmé que le foisonnement est difficile dans la région de transition qui débute pour une valeur de Re_g comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} : les données obtenues à deux échelles ont mis en évidence l'existence d'un diamètre de bulles minimum et d'un taux de foisonnement maximal (proche de Φ_{\max}) en fonction de Re_g (figure I.14).

En conclusion, l'approche développée ci-dessus permet d'extrapoler un foisonneur à rapport de débits volumiques de gaz et de liquide G/L constant. Dans le cas où l'on ne dispose pas d'une méthode permettant d'estimer K_S ou de données expérimentales à l'échelle du foisonneur industriel, il est possible d'utiliser l'approximation de Couette $K_S \sim D/e$ (hypothèse valable si $D \gg e$) lorsque le facteur d'extrapolation reste faible. Par exemple, Labbafi et coll. (2005) ne disposant que de K_S sur une maquette rotor-stator ont considéré qu'à entrefer et taille de dents similaires entre maquette et pilote, on avait approximativement $K_S \sim D$. Les résultats obtenus pour un facteur d'extrapolation de 2 entre les deux foisonneurs ont confirmé le bien fondé de cette hypothèse (figure I.14). Toutefois, la principale limitation de l'approche décrite ci-dessus est qu'elle ne donne aucune information prédictive sur l'évolution de la taille des bulles. Un modèle spécifique à l'échelle de la bulle est donc nécessaire.

I.3.1.2) Approche à l'échelle de la bulle

Même à l'échelle de la bulle, les paramètres à prendre en compte lors du foisonnement sont si nombreux qu'une description complète du problème est hors atteinte. Lors d'un écoulement, une bulle est soumise à un grand nombre de forces : la gravité, la poussée d'Archimède qui résultent des forces hydrostatiques de pression, ainsi que d'autres décrites, entre autres, par Lain et coll. (2002) et Sommerfeld et coll. (2003).

Rien qu'au niveau des interfaces, on peut recenser les forces de pression de chaque côté de l'interface, les forces visqueuses du gaz et les forces viscoélastiques de la phase continue (Edward et coll., 1991). Ainsi, le nombre de paramètres indépendants est important, d'autant plus si l'on y ajoute les interactions bulle-bulle. Dans cette section, nous nous limiterons à la compréhension de la déformation et la rupture d'une bulle en régime laminaire qui correspond au cadre de ce travail.

Un écoulement laminaire bidimensionnel (2D) quelconque peut toujours être décomposé sous forme d'écoulement élémentaires, tels que l'écoulement élongationnel plan (ou hyperbolique) et l'écoulement rotationnel (figure I.15). Un troisième type d'écoulement classique existe qui est la combinaison d'une rotation et d'une déformation de même

magnitude : le cisaillement simple. Il est observé lors d'un écoulement axial dans une conduite vide ou entre deux cylindres concentriques (système de Couette). En pratique, tout écoulement laminaire dans un foisonneur est assimilé à un écoulement 2D intermédiaire entre l'écoulement hyperbolique et le cisaillement simple.

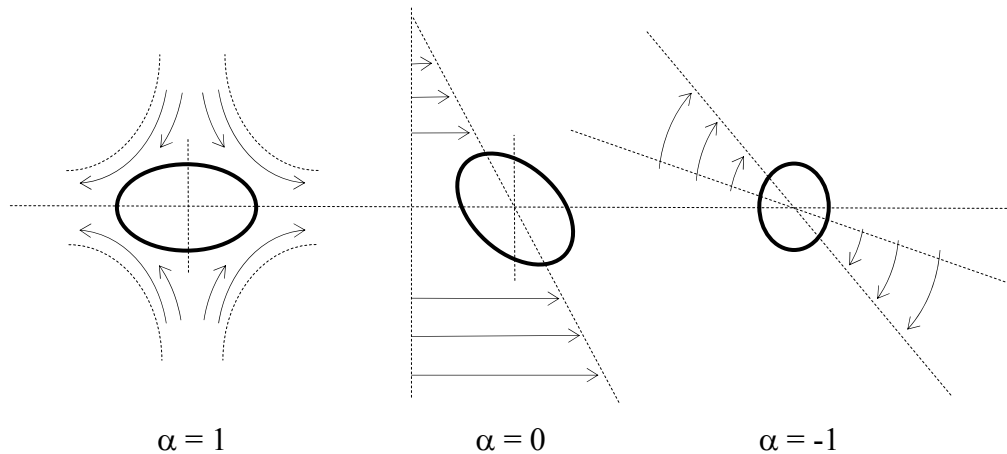


Figure I.15 : Représentation des différents types d'écoulements élémentaires en régime laminaire (rotationnel : $\alpha = -1$, cisaillement simple : $\alpha = 0$, hyperbolique : $\alpha = 1$).

Dans le cas d'une bulle isolée en régime laminaire, la bulle se déforme et se rompt lorsque les contraintes exercées par les forces visqueuses de la phase continue sont supérieures aux forces de cohésion de l'interface. Toutefois, la rupture n'est pas systématique, même après des déformations importantes car ces deux phénomènes sont aussi bien fonction des contraintes exercées sur la bulle que du type d'écoulement : hyperbolique ou cisaillement simple.

De nombreux auteurs se sont intéressés à la déformation et à la rupture d'une goutte ou d'une bulle isolée dans un écoulement cisaillant ou hyperbolique en l'absence d'agent tensioactif, mais ces travaux concernent bien plus les gouttes que nous allons assimiler à des bulles. Taylor (1934) a été le premier à démontrer l'influence de la viscosité de la phase continue sur le processus de rupture d'une goutte, mais à faible déformation. L'analyse de Taylor fait apparaître le nombre capillaire (Ca) qui est un nombre sans dimension. Il décrit le rapport entre les forces qui tendent à déformer les bulles et celles qui tendent à les stabiliser au sein d'un écoulement laminaire.

Dans la pratique, le nombre de Weber laminaire We est utilisé de préférence à Ca par la majorité des auteurs dès qu'une dispersion de gaz est considérée. Il est défini par l'équation I.17 qui remplace le diamètre de la goutte/bulle d par le diamètre de Sauter d_{32} :

$$We = 2 \cdot Ca = \frac{\eta \dot{\gamma} d_{32}}{\sigma_L} \quad (I.17)$$

Ainsi, le nombre de Weber laminaire représente le rapport entre les forces qui tendent à déformer les bulles et celles qui tendent à stabiliser les interfaces au sein de la phase continue, respectivement les contraintes de cisaillement ($\tau = \eta \dot{\gamma}$) et la pression de Laplace (P_L). Il semble clair que la tension de surface (σ_L) tend à ramener les éléments de la paroi de la bulle vers son centre, induisant ainsi une surpression au sein de la bulle. Ce nombre adimensionnel permet ainsi de décrire les phénomènes de rupture des bulles et de prédire leur dimension caractéristique.

D'après cette équation, il semblerait donc qu'une phase continue de viscosité élevée soit favorable à la formation de petites bulles. En fait, c'est le rapport des viscosités, $k = \eta_{\text{gaz}} / \eta_{\text{liquide}}$, qui influe réellement sur le processus de rupture (Hinze, 1955). Suivant le rapport des viscosités, la rupture se produit si We est supérieur à un nombre de Weber critique, noté We_c , qui dépend de k et qui est minimal dans le cas où les viscosités des deux phases sont du même ordre de grandeur. Ainsi, on peut définir un nombre de Weber seuil au-delà duquel la bulle va se rompre, permettant la prédiction de la taille des bulles (Clift et coll., 1978). La taille des bulles étant considéré comme un paramètre clé pour la caractérisation des produits foisonnés, le nombre de Weber est la grandeur la plus fréquemment rencontrée dans les études sur le foisonnement (Kroezen et coll., 1987 ; Djelveh et coll., 1999 ; de Lorgeril et coll., 2000 ; Thakur et coll., 2003 ; Vial et coll., 2006).

De nombreux auteurs ont établi des diagrammes de stabilité de type $We_c = f(k)$ en fonction du type d'écoulement. Aux déformations élevées, Grace (1982) présente une courbe connue sous le nom de « diagramme de Grace » ou courbe de déformation-rupture (figure I.16). Il s'agit encore à l'heure actuelle de la référence permettant d'interpréter les phénomènes de rupture des gouttelettes et des bulles soumises à un écoulement laminaire en fonction de la différence de viscosité entre les phases. Ce diagramme montre deux cas de rupture : la rupture d'une bulle dans un milieu sans agent de surface et la rupture dans un milieu contenant des agents de surface. Dans le premier cas, le nombre critique We_c est très élevé (autour de 100) pour des valeurs de rapports de viscosités très faibles et il diminue fortement lorsque ce rapport augmente. La présence d'agent de surface fait que We_c est très faible lorsque $k \ll 1$ (autour de 0,5) et reste constant, indépendant du rapport de viscosité. Dans les deux cas, quand le rapport des viscosités dépasse 1, la rupture des bulles devient très difficile en cisaillement simple. Il faut donc mentionner qu'en écoulement de type

cisaillement simple, il est impossible de rompre les bulles quand le rapport de viscosités est supérieur à 3 (figure I.16).

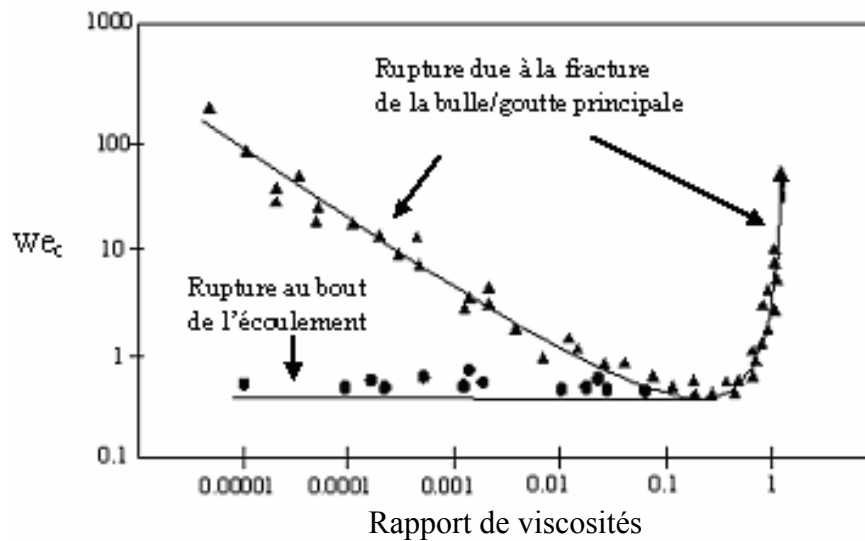


Figure I.16 : Stabilité des bulles/gouttes pour un écoulement de cisaillement simple, Grace (1982).

De plus, les mécanismes de rupture sont différents entre les deux cas : on parle de rupture due à la fragmentation binaire dans les solutions sans agents de surface, alors qu'on parle de « tip-streaming » ou rupture « par les extrémités » de la goutte en présence d'agents de surface. Cette dernière peut être expliquée par l'hétérogénéité de la distribution de l'agent de surface autour la bulle. La concentration en agents de surface aux extrémités de la bulle est plus importante, ce qui veut dire que la tension de surface est plus faible, et par conséquent que le travail nécessaire pour la rupture est moins important aux extrémités de la bulle qu'en son centre.

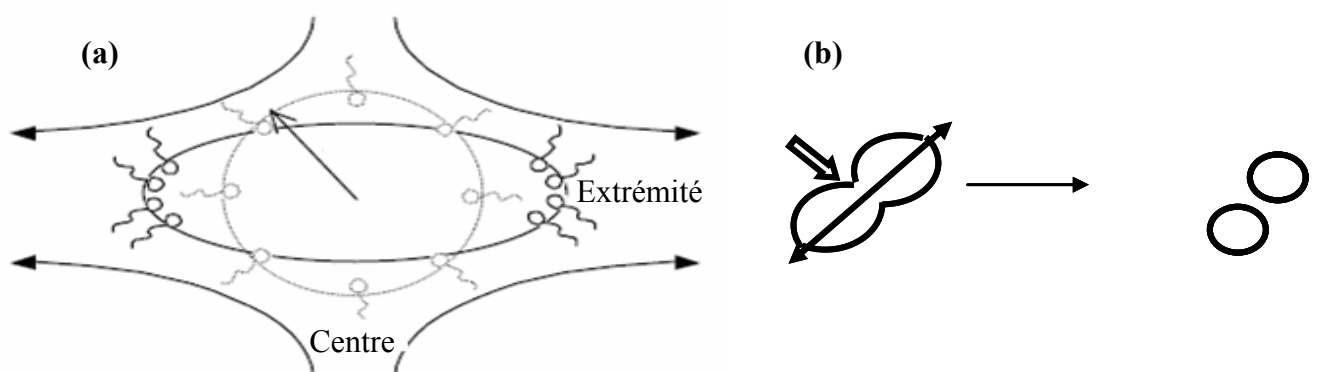


Figure I.17 : Mécanismes de rupture d'une bulle : (a) tip-streaming en présence d'agents de surface ; (b) rupture par fragmentation binaire sans agent de surface

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, une valeur de k très faible n'est pas favorable à la rupture quel que soit le mode d'écoulement. Ainsi, il semble qu'une viscosité optimale existe : augmenter la viscosité accroît l'intensité des forces visqueuses qui s'exercent sur la bulle, mais augmente en même temps la valeur de We_c à laquelle la rupture survient.

Un autre paramètre qui semble jouer un rôle dans la rupture et qui reste mal compris est la viscoélasticité de la phase continue qui n'est pas prise en compte par les courbes de Grace. De nombreux auteurs ont étudié la déformation et la rupture d'une goutte dans des fluides de Boger caractérisés par un comportement « newtonien élastique » (Lerdwijitjarud et coll., 2002 ; Guido et coll., 2003). La plupart concluent que l'élasticité de la phase continue favorise surtout la déformation et, assez peu, la rupture, bien qu'il y ait des désaccords entre différents travaux qui concernent surtout le rôle de l'élasticité des gouttes sur la rupture.

De même, le rôle des tensioactifs sur la déformation et la rupture est resté longtemps incompris (Milliken et coll., 1991 et 1994) et il n'a été approfondi que récemment (Janssen et coll., 1994a et 1994b ; Stegeman, 2002). De plus, les résultats publiés concernent principalement les tensioactifs de faible poids moléculaire et assez peu les protéines, à l'exception de la contribution de Williams et coll. (1997).

Leurs conclusions peuvent être résumées de la façon suivante : dans le cas des interfaces faiblement saturées (Stegeman, 2002), la présence de tensioactifs peut favoriser la rupture en abaissant les valeurs de We_c ; dans le cas des interfaces fortement saturées, la déformation et la rupture peuvent être entravées par l'effet Marangoni (Janssen, 1993 ; Stegeman ; 2002), mais aussi par la formation de membranes constituées de caséines (Williams et coll., 1997) ; dans le cas des interfaces fortement saturées par un film très rigide (cas de la β -lactoglobuline), un comportement surprenant est observé car We_c est presque indépendant de k . Williams et coll. (1997) ont expliqué ce phénomène par une limitation de la déformation due à la rigidité de l'interface, ce qui favorise de fait la rupture.

Globalement, il est difficile de savoir dans quelle mesure la plupart de ces résultats peuvent être appliqués aux bulles qui correspondent à un domaine de k très faibles non couvert par ces travaux. De plus, l'effet des protéines sur la rupture des bulles est plus difficile à analyser au cours du foisonnement car il faut tenir compte de leur cinétique d'adsorption et de l'évolution du taux de couverture des interfaces entre l'entrée et la sortie.

En conclusion, bien que de nombreux travaux se soient intéressés à la déformation et la rupture d'une phase dispersée dans un écoulement forcé, la majorité d'entre eux concerne les gouttes et non les bulles. Ils couvrent donc des domaines de valeurs de k plus élevées que ceux du foisonnement en régime laminaire, ils négligent la compressibilité de la phase

dispersée et ils ne décrivent qu'imparfaitement le rôle de la phase continue, ainsi que l'influence des effets de surface autres que la force de Laplace. Toutefois, ces travaux donnent malgré tout accès aux tendances d'un point de vue qualitatif et mettent en évidence les paramètres clés qui permettent de favoriser la déformation et la rupture de la phase dispersée.

I.3.2) Equipements et installations pour le foisonnement

Bien qu'une agitation manuelle suffise à former une mousse en faible quantité, une agitation mécanique est indispensable à l'obtention en grande quantité de mousses ayant une durée de vie importante. En dehors des fiches techniques des fabricants d'équipement et des fournisseurs, la littérature sur les procédés industriels de foisonnement de produits alimentaire n'est pas très fournie.

Néanmoins, différents moyens mécaniques de dispersion sont décrits dans la littérature : des batteurs de type ménager (van Aken, 2001 ; Segall et coll., 2002), des pilotes de type rotor-stator (Hanselmann et Windhab, 1999, Müller-Fischer et coll., 2005 ; Balerin et coll., 2007 ; Indrawati et coll., 2008), des pilotes de type échangeur à surface raclée (González-Méndez et coll. 1993, Djelveh et coll., 1994, 1998 et 1999). Le type de système de dispersion doit être choisi en fonction de la microstructure désirée pour la mousse.

Pendant le foisonnement, l'énergie mécanique transmise par l'agitateur permet de vaincre les forces de cohésion (notamment la tension de surface) et d'augmenter considérablement l'aire interfaciale gaz-liquide. En effet, la quantité d'énergie apportée effectivement au système n'est cependant pas en rapport direct avec l'énergie nécessaire pour une expansion de surface. La majeure partie de l'énergie fournie est consommée par les frottements dus à la viscosité de la matrice et dissipée en chaleur.

Les systèmes rotatifs sont les plus répandus pour produire des mousses. Dans ce cas et d'une manière générale, il y a deux principales catégories d'équipements industriels pour la réalisation de l'opération foisonnement :

- une production en batch ou discontinu qui correspond au battage ;
- une opération en continue utilisant l'injection de l'air.

I.3.2.1) Procédés en batch ou en discontinu

Le foisonnement en batch est une méthode de production de mousse dans un récipient ouvert à pression atmosphérique ou dans une cuve fermée à haute pression, en injectant du gaz ou en l'aspirant par le ciel. Elle est peu satisfaisante car dans ces conditions, il est difficile

de maîtriser la quantité d'air incorporé dans la phase continue et elle repose sur la maîtrise de la durée de foisonnement (Bimbenet et Trystram, 1992). Cette quantité d'air augmente de façon continue jusqu'à un volume maximal de mousse qui dépend de la formulation utilisée et des conditions opératoires. La taille moyenne des bulles diminue jusqu'à une valeur limite, déterminée par les mêmes facteurs que la fraction volumique maximale de gaz. Van Aken (2001) montre que la vitesse de battage influe sur la formation de la mousse. Une vitesse optimale est requise pour que les premières bulles d'air apparaissent et plus la vitesse de battage est élevée, plus la mousse est formée rapidement et a une viscosité élevée. En effet, le prolongement du battage au-delà d'un certain point induit l'effondrement de la mousse (Van Aken, 2001), d'une part à cause de l'accélération du phénomène de coalescence des bulles d'air qui remontent et explosent à la surface, et d'autre part à cause de la restructuration de la phase continue et notamment la formation possible de micro-phases individualisées des différents ingrédients.

Cette méthode est inadéquate notamment pour la production à l'échelle industrielle car les équipements sont difficiles à intégrer dans les lignes de production et nécessitent une main d'œuvre plus importante. De plus, le produit foisonné peut être contaminé par l'air ambiant et le foisonnement avec injection sous pression, bien que plus rare, est mieux adapté d'un point de vue microbiologique. Les exemples les plus simples sont le batteur électrique ménager, le fouet manuel et le robot ménager qui permettent l'élaboration de mousses de blanc d'œuf, de la crème fouettée, de la mousse au chocolat, etc. (figure I.18). Dans ce cas, il n'y a pas besoin d'apport important en énergie ou de contrôle spécial de la température ou du débit de gaz.

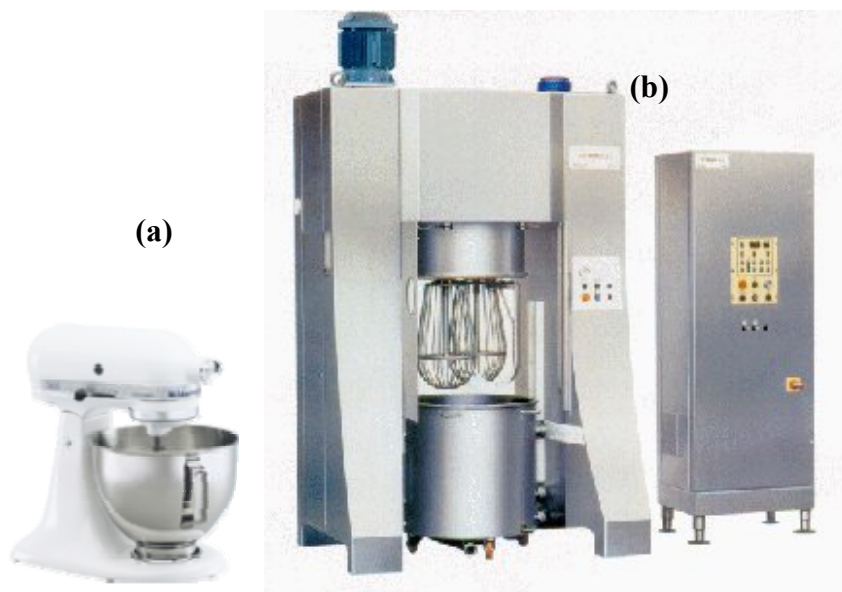


Figure I.18 : Exemples de systèmes dérivés du batteur ménager de petit volume (a : modèle KitchenAid® KSM150) et de sa variante industrielle (b : Tonelli® T-300).

I.3.2.2) Procédés en continu

Dans ce cas, outre le cisaillement responsable de la dispersion, le système mécanique doit aussi assurer une circulation et un transport suffisants du gaz et de la phase continue, afin que l'ensemble du volume puisse traverser la zone de dispersion en un temps donné.

Dans l'industrie, deux principaux types de dispositifs sont utilisés pour la conduite de l'opération de foisonnement en continu : l'échangeur à surface raclée (ESR) et le foisonneur rotor-stator à dents. Le second domine, principalement pour des raisons historiques. En pratique, le choix entre ces deux dispositifs est plutôt lié au savoir-faire de l'entreprise qu'à leurs performances respectives par rapport au foisonnement. Le premier est en revanche incontournable lorsque l'on désire coupler le foisonnement et une opération de transfert thermique, comme le foisonnement et la congélation (cas de la crème glacée) ou encore le foisonnement et la cuisson (González Méndez, 1990). La figure I.19 présente des exemples des équipements de foisonnement décrits précédemment.

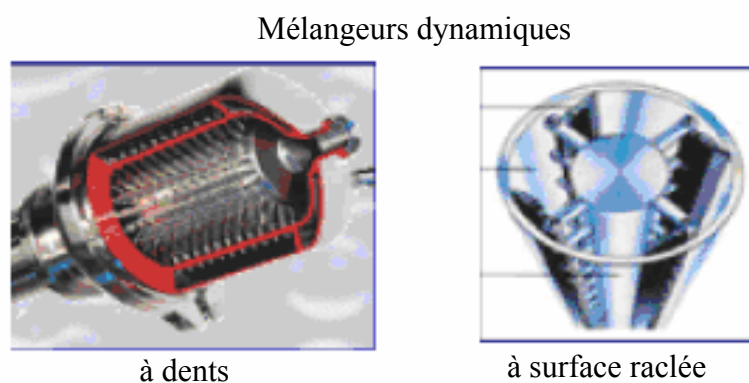


Figure I.19 : Exemple d'éléments participants au foisonnement par injection de gaz

I.3.2.2.1) Echangeurs à surface raclée

Les échangeurs à surface raclée (ESRs) sont apparus en 1928 avec le brevet Vogt qui décrivait un système de congélation pour la production de crème glacée. En dehors de ce cas particulier, ils n'ont trouvé pendant longtemps que peu d'applications dans les industries alimentaires, alors qu'ils ont été rapidement utilisés pour le chauffage ou le refroidissement de fluides visqueux dans l'industrie chimique (tels que les colles, les graisses, les cires ou les crèmes), mais également pour la séparation par cristallisation en chimie et en pétrochimie (déparaffinage des huiles en raffinerie ...).

Ce n'est qu'à partir des années 70 que les industries alimentaires ont redécouvert ces équipements, non seulement pour congeler ou cristalliser, mais aussi pour pasteuriser,

stériliser et cuire. Les ESRs ont permis le passage en continu et l'automatisation des procédés et remplacé progressivement les cuves de refroidissement et les cuiseurs traditionnels (Härröd, 1986). Malgré l'importance du foisonnement de la crème glacée, l'utilisation des ESRs comme foisonneur industriel est restée en retrait par rapport aux systèmes rotor-stator à dents, bien que leur aptitude à produire des émulsions foisonnées ait été démontrée dans de nombreux cas, tels que ceux des mousses de foie de volailles et de poissons (González Méndez, 1990 ; 1993), de fruits et de légumes, voire même de toppings de desserts lactés (Labbafi et coll., 2005).

D'un point de vue technologique, les ESRs sont constitués de deux tubes coaxiaux. Le produit à traiter s'écoule dans le tube intérieur qui est agité par un rotor axial équipé d'un nombre variable de lames capables de racler la paroi. Le fluide thermique (liquide froid ou chaud, vapeur d'eau, fluide frigorigère tel que l'ammoniac...) circule à co- ou à contre-courant dans l'espace annulaire entre les deux tubes. L'ensemble est souvent entouré par un troisième tube coaxial qui maintient un matériau isolant destiné à minimiser les pertes thermiques. Les lames, typiquement de deux à quatre, permettent un renouvellement continu du fluide à la paroi. En congélation ou en cuisson, elles permettent donc d'éviter la formation de couches stagnantes qui peuvent cristalliser ou gélifier et qui pourraient réduire considérablement l'efficacité du transfert thermique.

Parce qu'ils ont un domaine d'utilisation assez vaste, il existe de nombreux équipementiers capables d'en fournir et donc une grande variété de géométries disponibles. En plus du diamètre interne du cylindre intérieur, ce sont surtout les variantes de géométrie du rotor et du nombre de lames qui permettent l'existence d'un grand nombre de modèles d'ESRs.

Il existe une littérature abondante, mais déjà relativement ancienne sur les ESRs. Elle met principalement l'accent sur le transfert thermique, mais parfois aussi sur l'hydrodynamique (notamment les régimes d'écoulement) et la puissance dissipée qui constitue l'essentiel de la force motrice du foisonnement. Certaines de ces contributions peuvent être considérées comme des références que tout utilisateur d'un ESR devrait avoir lues (Härröd, 1986). Nous n'insisterons pas sur le comportement thermique des ESRs qui a été abondamment décrit dans la littérature et qui est bien connu des équipementiers. En effet, le transfert de chaleur ne joue bien souvent qu'un rôle secondaire dans le procédé de foisonnement, sauf lorsque l'ESR est utilisé pour conduire des opérations couplées de foisonnement et congélation, ou encore de foisonnement et de cuisson, comme cela a été rapporté précédemment.

Du point de vue de l'hydrodynamique, les ESRs sont souvent assimilés à des systèmes annulaires dont l'écoulement est modifié par la présence des lames racleuses et l'écoulement axial. Plusieurs auteurs (Dumont, 1999) ont proposé de décomposer l'écoulement de fluides visqueux en régime laminaire comme la somme d'un écoulement de Couette et d'un écoulement de Poiseuille (figure I.20).

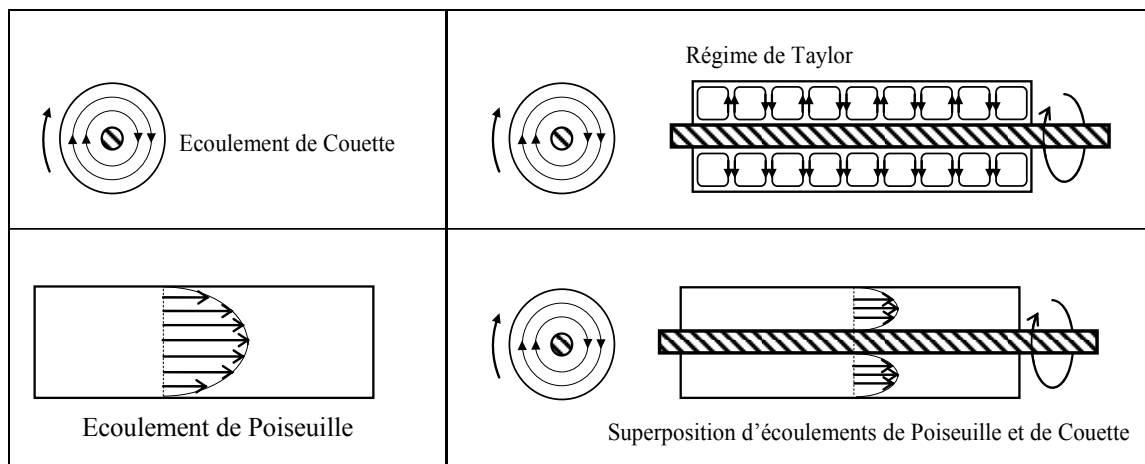


Figure I.20 : Écoulements de Poiseuille, de Couette et tourbillons de Taylor.

Les applications au foisonnement sont plus rares, excepté pour les crèmes glacées (Russell et coll., 1999). Ils permettent cependant de définir les paramètres opératoires et géométriques clés des ESRs lors du foisonnement en continu. Au niveau des paramètres opératoires : il s'agit des débits de gaz et de matière première, de la vitesse d'agitation, de la pression de fonctionnement (qui est contrôlée au moyen d'une vanne de contre-pression), ainsi que des températures d'entrée de la phase liquide et du fluide thermique. En ce qui concerne les paramètres géométriques : il s'agit principalement de la forme et des caractéristiques géométriques du tube intérieur du stator, de la forme et de la géométrie du rotor, ainsi que de la géométrie et du nombre de lames.

Les ESRs sont des systèmes de géométrie complexe. Ils sont donc assez coûteux, à la fois en termes d'équipement et de fonctionnement, notamment à cause de l'entretien des garnitures mécaniques et de l'étanchéité. En revanche, leur atout essentiel est leur flexibilité. Ils peuvent fonctionner en position verticale ou horizontale. Si certains modèles sont destinés à opérer à vitesse d'agitation fixe, beaucoup sont équipés de variateurs de vitesse. Les vitesses utilisées sont cependant assez faibles en général, d'une part parce que les produits traités sont souvent visqueux, et d'autre part pour limiter la dissipation thermique induite par les racleurs. Les valeurs typiques maximales sont donc de l'ordre de 100-200 tpm. On distingue

généralement les systèmes à rotors larges qui laissent un espace annulaire faible pour le passage des fluides des rotors de faible volume (figure I.21).

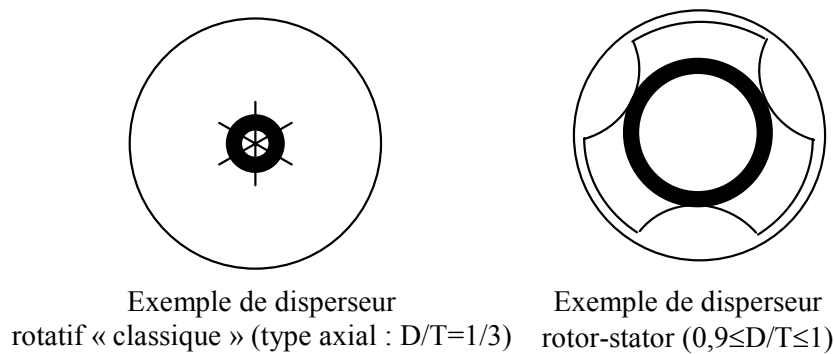


Figure I.21 : Exemples de géométrie de rotors dans un ESR où T est le diamètre du cylindre.

Les rotors larges permettent de réduire le temps de séjour à débit fixé, mais surtout ils minimisent la dispersion axiale, c'est-à-dire le rétro-mélange. Ils permettent donc de meilleures performances pour le transfert thermique par l'augmentation de la vitesse axiale et de la turbulence. De plus, ils réduisent le gradient radial de température et donc de viscosité. Les rotors de faible volume permettent au contraire d'accroître le temps de passage, d'élargir la distribution des temps de séjour (Thakur et coll., 2003a) et de traiter les fluides chargés en particules solides de grande taille (Ramaswamy et coll. 1995).

Les systèmes à rotor excentré ou tube ovoïde permettent de créer des écoulements pulsés par la dissymétrie de la géométrie. Ils sont recommandés pour le traitement des fluides très visqueux et collants. Une autre variable géométrique importante est le nombre de lames qui est au minimum de deux.

Les résultats obtenus en transfert thermique ont montré que l'augmentation du nombre de lames améliore l'échange de chaleur, mais que l'amélioration n'est plus significative à partir d'un certain nombre de lames qui dépend du type de rotor : les systèmes à rotors de faible volume sont en effet bien plus sensibles au nombre de lames (Härröd, 1986). Ce résultat est probablement lié au fait que le rétro-mélange est réduit par l'augmentation du nombre de lames.

L'hydrodynamique des ESRs est également assez complexe car elle fait apparaître un grand nombre de transitions de régime (figure I.18). Les ESRs génèrent des gradients spatiaux de vitesse très élevés au voisinage de la paroi, jusqu'à 40000 s^{-1} (Dumont et coll., 2000 ; Mabit et coll., 2003a), mais également des gradients de vitesse élevés entre les lames et le rotor. La définition d'un gradient de vitesse moyen pour représenter la déformation d'un

élément de fluide dans un ESR cache donc d'importantes hétérogénéités spatiales, le gradient moyen en l'absence de lames étant de compris entre 1 et 500 s⁻¹. Cela est renforcé par le fait que seule une fraction du fluide passe dans l'entrefer entre les lames et la paroi (Mabit et coll., 2003b ; Mabit et coll., 2004). En résumé, les principaux avantages des ESRs sont :

- la flexibilité de leur design qui permet d'obtenir des systèmes « sur mesure » adaptés à chaque application ;
- la possibilité de conduire simultanément le foisonnement et un traitement thermique sévère.

En revanche, leurs principaux inconvénients peuvent se résumer ainsi :

- l'hydrodynamique est complexe dans les ESRs, caractérisée par un grand nombre de transitions de régime (figure I.11) ;
- l'hydrodynamique et les transitions de régime dépendent fortement de la géométrie des lames, de leur angle et notamment de l'espace entre les lames et le rotor, ce qui rend les ESRs difficiles à extrapoler.

Finalement, on retiendra que, hors le cas de la crème glacée, l'utilisation des ESRs reste marginale dans le domaine du foisonnement, bien que leur aptitude à conduire le foisonnement ne soit plus à démontrer (Labbafi et coll., 2005). En revanche, le rôle des ESRs est essentiel dans le domaine du transfert thermique dans la plupart des industries de transformation, y compris l'alimentaire.

I.3.2.2.2) Colonne de foisonnement (CF)

A l'échelle du laboratoire, un système similaire à l'échangeur à surface raclée a été décrit et utilisé par Djelveh et Gros (1994). Il s'agit d'un système mécanique rotatif non raclant à faible entrefer, c'est-à-dire pour lequel la distance entre la partie statique (ou stator) et la partie mobile (ou rotor) est faible devant la dimension du stator. Ce système est équipé d'un agitateur avec des pales pour le foisonnement. Il a été utilisé pour le foisonnement d'une formulation de type fromage, de type crème glacée, voire viande (Thakur et coll., 2003), et de type « topping » (Labbafi et coll., 2005) au sein du LGCB. Elle est appelée « colonne de foisonnement » et notée CF. D'un point de vue technologique, CF est constitué de deux tubes coaxiaux comme pour les ESRs. Un fluide thermique circule également à co- ou à contre-courant dans la double enveloppe. Ce qui permet de coupler le foisonnement à un traitement thermique (congélation ou cuisson).

Une courbe maîtresse traçant le nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds généralisé a été obtenue par Thakur et coll. (2004a). Dans CF, quel que soit le comportement du fluide, newtonien ou pas, le régime d'écoulement reste laminaire dans le domaine de la vitesse d'agitation que nous pouvons utiliser dans ce système (200 et 1600 tpm) si $Re_g < 30$. Ainsi, il n'y a bien souvent aucune transition de régime observée dans ce système lors du foisonnement, ce qui est favorable du point de vue du foisonnement.

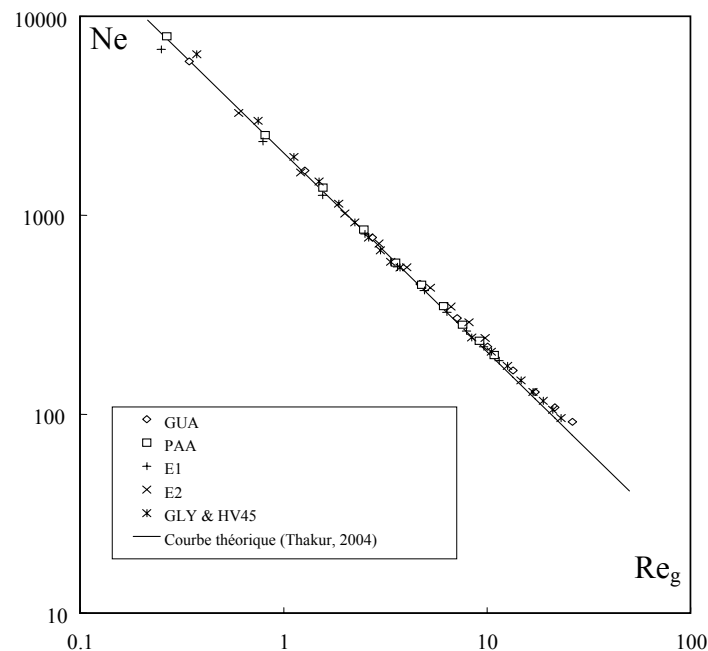


Figure I.22 : Courbe de puissance du système CF généralisée aux fluides non-newtoniens (Thakur et coll., 2004).

De plus, l'écoulement des fluides visqueux en régime laminaire dans ce système est caractérisé par un rétro-mélange important. Il faut rappeler que les rotors de faible volume permettent d'augmenter le temps de passage et d'élargir la distribution des temps de séjour ou DTS (Thakur et coll., 2003a) et traiter ainsi des fluides chargés en particules solides de grande taille. Le comportement en écoulement du système CF a été étudié à l'aide des expériences de traçage en l'absence de gaz. Les résultats obtenus par Thakur (2004a et 2004b) ont montré que l'augmentation de la vitesse de rotation favorise la dispersion. Une étude complémentaire (Thakur et coll., 2003a) a montré que l'écoulement dispersif dû à l'agitation ne devient un écoulement laminaire axial annulaire que lorsque la vitesse est très faible (inférieure à 25 tpm), ce qui n'est jamais le cas pendant le foisonnement.

Dans CF, le taux de foisonnement dépend de plusieurs paramètres tels que la température d'entrée de la solution et la température d'entrée du liquide de refroidissement, le

débit de gaz et de liquide, la vitesse d'agitation, la pression appliquée en tête de la colonne et la contre-pression réglée en sortie de la colonne. Ainsi, selon Djelveh et coll. (1994), il y a tout d'abord la formation de grosses bulles qui sous l'effet du cisaillement sont fractionnées en bulles plus petites. L'augmentation de la vitesse d'agitation dans la colonne entraîne l'augmentation de la vitesse de cisaillement et par conséquent, une diminution de la taille des bulles. Toutefois, si la vitesse de rotation est trop élevée, la viscosité du mélange gaz-liquide diminue à cause du comportement rhéofluidifiant et les bulles ont alors tendance à coalescer. L'entrefer joue aussi un rôle clé dans le procédé de fabrication : plus l'entrefer entre le rotor et le stator est petit, plus les forces visqueuses sont importantes, favorisant ainsi la division des bulles.

En conclusion, CF est très flexible et peut être adaptée à différentes applications. CF permet, grâce à son analogie avec les ESRs, de conduire simultanément le foisonnement et un traitement thermique. Toutefois, il faut rappeler que le système CF ne racle pas et ne peut donc pas remplacer les ESRs en ce qui concerne les changements d'état à cause de la couche solide qui se formerait à la paroi lors de la congélation ou de la cuisson. En revanche, l'hydrodynamique dans le système CF est plus simple que dans les ESR puisque moins de transitions de régime y ont été observées, ce qui rend ce système plus facile à extrapoler à l'échelle industrielle.

I.3.2.2.3) Système rotor-stator à dents

C'est un système mécanique rotatif non raclant à faible entrefer, tout comme CF. En pratique, un grand nombre de systèmes d'agitation correspondent à cette définition, y compris CF, mais on attribue généralement cette dénomination uniquement aux systèmes équipés de dents pour le foisonnement. On peut distinguer les systèmes axiaux des systèmes radiaux (figure I.23). Des géométries de ce type sont également employées pour le mélange des fluides visqueux. Les systèmes radiaux sont plutôt utilisés pour l'émulsification en continu, alors que les systèmes axiaux sont préférés pour le foisonnement en continu.

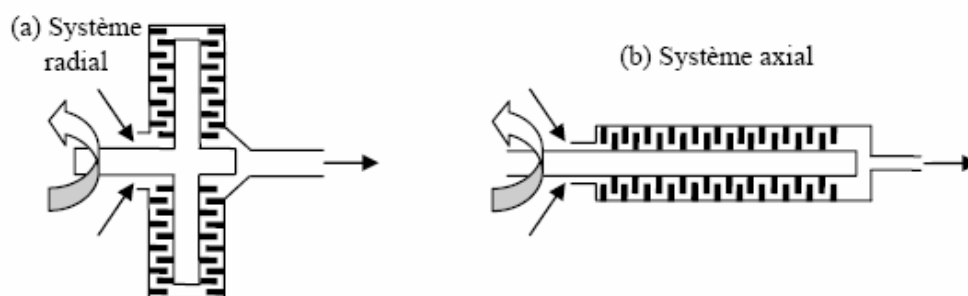


Figure I.23 : Schéma de principe des systèmes rotor-stator.

En fait, les unités rotor-stator radiales sont les systèmes plus répandus pour la production en continu de mousses dans l'industrie agroalimentaire. On les rencontre dans des applications aussi variées que les préparations charcutières, la pâtisserie ou les desserts lactés, à l'exception des crèmes glacées, encore qu'elles aient été proposées pour réaliser une pré-dispersion du gaz avant congélation (Russell et coll., 1999). Leur utilisation dépasse le cadre de l'agroalimentaire puisqu'elle recouvre, par exemple, le domaine des textiles. Le gaz est généralement injecté en amont de la tête par un simple orifice sans véritable pré-dispersion. Certains systèmes sont toutefois équipés d'une chambre de pré-dispersion du gaz qui devrait améliorer l'efficacité de la tête de mélange. Toutefois, la géométrie des unités rotor-stator est complexe.

Si les paramètres opératoires sont les mêmes que sur un ESR, les paramètres géométriques sont par contre plus nombreux : en plus du diamètre du rotor et de celui du stator, il s'agit du nombre de rangées de dents, du nombre de dents par rangée, mais également de la longueur des dents, de leur largeur et leur hauteur, ainsi que de la distance axiale entre les rangées de dents.

Les unités rotor-stator sont des systèmes qui ont été peu étudiés dans la littérature, notamment du point de vue théorique. De plus, la plupart d'entre elles ont eu pour application la production de mousses sèches pour déposer des couches minces sur des textiles (Kroezen et coll. 1986, 1987, 1988a, 1988b). Jusqu'à présent, les seules informations disponibles dans la littérature sur le mélange et la dispersion de gaz dans les systèmes rotor-stator à dents axiaux sont celles de Kroezen et coll. (1987, 1988a), Windhab (1991), Hanselmann et Windhab (1999), ainsi que celles de Müller-Fischer et coll. (2005 et 2007), Bouaouina et coll. (2005a et 2005b) et Labbafi et coll. (2005). En pratique, seules les six dernières concernent le domaine de l'alimentaire.

D'un point de vue qualitatif, la force motrice du foisonnement est la puissance dissipée par l'agitation et le fonctionnement à vitesse élevée, voire à vitesse maximale, est la règle dans l'industrie. A cause de leur faible volume utile, les unités rotor-stator dissipent une quantité importante d'énergie dont seulement une petite fraction est réellement utilisée pour la dispersion du gaz, ce qui peut produire un échauffement de la matrice. Du point de vue du foisonnement, les performances des unités rotor-stator sont correctes en régime laminaire, meilleures en régime turbulent, mais très médiocres dans la région de transition entre ces régimes (Kroezen et coll., 1988a) comme le montre le tableau I.7. L'influence des paramètres géométriques a été également étudiée par ces mêmes auteurs.

Tableau I.7 : Influence du régime d'écoulement sur la dispersion de gaz dans un système rotor-stator axial (adapté de Kroezen et coll., 1988a).

<i>Régime</i>	<i>Re</i>	<i>Dispersion du gaz</i>	<i>Mécanisme</i>
Turbulent	$>0,15$	Bonne	agrégats
Transition	$0,02 < Re < 0,15$	Mauvaise	
Laminaire	$< 0,02$	Acceptable	cisaillement

Si les paramètres opératoires du foisonnement sont les mêmes que pour les ESRs, les temps de passage sont usuellement plus courts dans les unités rotor-stator (de l'ordre de 15 à 45 s), même sur les équipements les plus gros. Il est également possible d'accroître la puissance dissipée en augmentant la vitesse de rotation jusqu'à 1500 ou 2000 tours/min suivant les modèles afin de favoriser la formation de bulles plus petites.

En revanche, le contrôle de la température constitue la principale faiblesse des unités rotor-stator : bien que ces systèmes soient équipés d'une double enveloppe, les temps de passage courts et la géométrie de la tête ne permettent pas un transfert de chaleur efficace, le système de refroidissement servant principalement à limiter l'échauffement du produit foisonné et à maintenir une température de sortie acceptable. Ce paramètre est d'ailleurs le principal facteur non contrôlé qui devrait être surveillé à l'échelle industrielle.

En conclusion, on retiendra que des mélangeurs du type rotor-stator sont les plus répandus pour réaliser l'opération de foisonnement dans les industries alimentaires, mais qu'ils sont peu flexibles parce que ce sont des appareils dont la géométrie est imposée et admet peu de variantes. A cause du faible entrefer et des vitesses élevées, ce sont des systèmes coûteux en investissement et en fonctionnement. Les temps de passage courts qui les caractérisent peuvent parfois rendre difficile la reproductibilité de l'opération pour des produits difficiles à foisonner.

Globalement, la compréhension des phénomènes et leur mise en œuvre reste fondée sur un savoir-faire empirique et les critères d'extrapolation sont encore mal définis. Un autre problème lié à la conduite de procédé a été décrit par Kikuchi et coll. (1995) et concerne l'apparition d'instabilités de fonctionnement lors d'un changement de conditions opératoires pour des produits à taux de foisonnement élevé qui se traduit par l'apparition d'oscillations de la pression de fonctionnement et du taux de foisonnement.

I.4) Conclusions de la synthèse bibliographique

Tout d'abord, il semble clair que la littérature sur le procédé de dispersion de gaz dans les milieux alimentaires est beaucoup moins abondante que ce que nous pouvons trouver sur l'émulsification et la dispersion de matière grasse en général. La plupart des travaux de recherche sur le foisonnement concernent l'étude des capacités foissonnantes d'un ingrédient seul ou d'un mélange de deux ingrédients, alors que les milieux alimentaires réels sont composés de protéines, de matière grasse, de polysaccharides, de sucres, etc., dans l'eau. Il est évident que l'influence de ce mélange très complexe sur les propriétés rhéologiques (viscosité, élasticité,...) et interfaciales (tension de surface,...) de la phase continue est très différente de celle de chaque ingrédient pris séparément et va affecter fortement les performances de l'opération de foisonnement. Son succès repose donc dans un premier temps sur la maîtrise des propriétés physico-chimiques de la matrice par la formulation, notamment au niveau de la stabilisation du produit foisonné. Toutefois, la dispersion de la phase gaz dans la phase continue dépend principalement du procédé, en y incluant les choix du dispositif de foisonnement et des conditions opératoires. Ces derniers doivent favoriser les transformations de la microstructure de la matrice qui vont conduire à la formation et à la stabilisation de la mousse.

Ainsi, les protéines et les surfactants sont des agents de surface qui vont migrer de la phase continue aux interfaces gaz-liquide et contribuer ainsi à la stabilisation des bulles à court terme. Toutefois, il faut mentionner que la présence d'un mélange d'agents de surface, désiré ou résultant d'impuretés, peut induire une adsorption compétitive aux interfaces, ce qui illustre la complexité de la dynamique des phénomènes qui se déroulent aux interfaces pendant le foisonnement. De plus, la littérature a mis en évidence des interactions entre certains agents de surface, notamment les protéines, et les autres ingrédients de la formulation, ce qui influence également les propriétés viscoélastiques de la phase continue, et par conséquent, la stabilisation des bulles au sein du produit foisonné. Les polysaccharides comme d'autres agents stabilisants, par exemple la gélatine, peuvent également induire une modification des propriétés rhéologiques de la phase continue, notamment l'augmentation de la viscosité par gélification ou par rétention d'eau, car ils interagissent avec les autres ingrédients, en particulier les protéines, et ils sont donc capables de modifier à la fois les forces viscoélastiques qui sont à l'origine de la rupture des bulles et les propriétés interfaciales des protéines. Lors du foisonnement en régime laminaire, la rupture des bulles

dépend en plus du type d'écoulement : hyperbolique ou cisaillement simple ; elle dépend donc de la valeur de α (figure I.15) qui favorise la rupture d'autant plus qu'il est proche de 1. Les types d'écoulement dépendent de la géométrie du dispositif du foisonnement, mais il fait également tenir compte des propriétés rhéologiques de la matrice.

A ce jour, la plupart des travaux de la littérature ont été effectués sur le foisonnement en batch ou discontinu à l'aide des mélangeurs de type ménagers. Néanmoins, à l'échelle industrielle, le foisonnement est souvent effectué en continu, soit dans des échangeurs à surface raclée, soit dans des systèmes de type rotor-stator. Les principales différences entre les deux systèmes concernent le temps de séjour et les régimes d'écoulement. Dans les ESRs, le temps de séjour est long, mais la vitesse moyenne de cisaillement reste relativement faible. En revanche, dans les unités rotor-stator, le temps de séjour est plus court, tandis que la vitesse de cisaillement entre le rotor et le stator est plus élevée. Ainsi, les travaux effectués au sein du LGCB ont permis de caractériser l'écoulement et le cisaillement dans ces types d'équipements dans le cas du foisonnement en continu.

Globalement, il semblerait que la taille et la distribution des tailles de bulles au sein des produits foisonnés soient le résultat des effets combinés des propriétés de la matrice et des paramètres du procédé. L'utilisation de l'analyse fondée sur le nombre de Weber laminaire pour prédire la taille des bulles et mettre en évidence les interactions entre procédé et formulation est pertinente car ce nombre tient compte de la viscosité, de la tension de surface et de la vitesse de cisaillement. Toutefois, même si ces paramètres influencent directement l'efficacité du foisonnement et la stabilité des mousses au cours du temps, le nombre de Weber ne permet pas de les prédire et ne donne accès qu'à la taille moyenne des bulles lorsque la phase gaz est totalement dispersée.

Enfin, on retiendra que la principale difficulté de l'opération de foisonnement est que les paramètres de formulation, le choix du dispositif de foisonnement et aussi celui des conditions opératoires ont des effets très fortement couplés qui sont à la fois complémentaires et antagonistes et que le fait de varier un paramètre dans un sens a priori favorable à l'opération de foisonnement peut avoir un effet opposé à celui attendu. Développer un modèle de comportement général, capable de prédire l'influence de l'ensemble des paramètres sur l'opération et sur les propriétés des mousses devrait être le but ultime de tous les travaux de recherches. Cependant, la complexité du système, la difficulté des analyses et la multitude de conditions opératoires pour la mise en œuvre du procédé et de formulations possibles, font que ceci reste hors d'atteinte et qu'il demeure encore nécessaire de conduire de nombreuses

recherches et de réaliser un grand nombre d'expériences afin d'améliorer la compréhension des phénomènes.

Le but premier de cette thèse sera donc d'améliorer notre compréhension de la relation procédé-formulation-produit en définissant des milieux reconstitués et simplifiés de comportement newtonien que l'on foisonnera en régime laminaire. On s'intéressera dans un premier temps à la formulation, notamment au rôle des ingrédients qui composent les produits alimentaires, sur la dispersion et la stabilisation de la phase dispersée. Puis, on abordera l'effet combiné de la formulation et des conditions opératoires sur le foisonnement en continu. Enfin, on se focalisera sur l'aspect technologique du foisonnement comme le choix du dispositif.

Chapitre

2

Matériels & Méthodes

Chapitre II

Ce chapitre présentera la démarche employée pour formuler les milieux modèles utilisés dans ce travail. Nous énumérerons les ingrédients employés, leurs propriétés chimiques et physiques et nous exposerons les raisons du choix de ces ingrédients. Les hypothèses sur les conséquences de ces mélanges seront discutées. Puis, seront décrits les protocoles de préparation des mélanges, notamment pour la dispersion de ces ingrédients dans l'eau.

Ensuite, nous décrirons les pilotes de foisonnement utilisés dans le cadre de ce travail de thèse. Parallèlement, nous décrirons tous les dispositifs utilisés afin de réaliser la caractérisation des milieux modèles et des produits foisonnés : rhéologie, tensiométrie, densimétrie, analyse d'images et microscopie confocale.

Finalement, nous nous intéresserons à la caractérisation de l'échange thermique dans les dispositifs de foisonnement que nous avons utilisés et à son influence éventuelle sur le foisonnement en continu. Enfin, nous présenterons les potentialités des techniques de visualisation pour mieux comprendre les phénomènes se produisant lors de la dispersion de gaz, en particulier la rupture et la coalescence des bulles.

II.1) Composition et préparation des milieux modèles

II.1.1) Sirop de glucose

Pour l'ensemble des milieux modèles, une solution à base de sirop de glucose (Glucidex IT21, *Roquette Frères*, France) dans laquelle la concentration en sirop de glucose déshydraté a permis de faire varier la viscosité (η) a été utilisée comme matrice. Le sirop de glucose déshydraté a toujours été ajouté après la solubilisation de l'ensemble des autres ingrédients (protéines, surfactants, polysaccharides,...), car ceux-ci sont plus difficiles à solubiliser dans un sirop de glucose visqueux que dans l'eau. Les caractéristiques du sirop de glucose déshydraté sont reportées dans le tableau II.1. Cet ingrédient a été choisi à cause de son faible niveau de dextrose équivalent (DE) qui lui confère un pouvoir viscosifiant très important. En effet, le pourcentage élevé de polysaccharides à chaînes longues dans le Glucidex IT21 donne à la fois une viscosité élevée à la matrice, tout en maintenant une bonne solubilité à la poudre.

Tableau II.1 : Spécifications du sirop de glucose déshydraté

	Glucidex IT21
Perte à la dessiccation	5% max
Dextrose équivalent	20 - 23
D-glucose	3% env.
Disaccharides	7% env.
Polysaccharides supérieurs	90% env.

II.1.2) Agents de surface

Les propriétés interfaciales des milieux modèles ont été modifiées par l'addition de 2% (p/p) des ingrédients suivants, seuls ou en mélange :

- **Isolat de protéines de lactosérum (WPI)** : le produit commercial utilisé est le Protarmor 865 (*Armor Protéines*, France). Ces protéines de grande valeur nutritionnelle sont virtuellement exemptes de lactose et de matière grasse. Elles possèdent également des propriétés de gélification à chaud et de foisonnement. Ce mélange de protéines contient 75% de β -lactoglobuline et 6% d' α -lactalbumine pour

un total de 85% de matières azotées. Les WPI sont souvent utilisées comme agent moussant dans les aliments car elles permettent d'obtenir des mousses abondantes et stables. Cette propriété est souvent attribuée dans la littérature à la formation de films interfaciaux cohésifs par les ponts dissulfure, ce qui confère une grande viscoélasticité aux interfaces eau-air (Rouimi et coll., 2005).

- **Caséinates de sodium** (NaCN) (α 116, *Soussana*, France) contenant 87% de protéines.
- **Tween 80** (T80) (*Acros Organics*, Belgique) qui est le nom commercial du polysorbate 80. C'est un agent de surface non ionique qui dérive de deux molécules : le sorbitane polyoxylé et l'acide oléique. Le pôle hydrophile de la molécule est composé de polyéthers, alors que son pôle hydrophobe est l'acide oléique. Son utilisation est très répandue dans le domaine alimentaire, notamment dans les crèmes glacées. Il est connu pour former des mousses sèches abondantes dans l'eau et il stabilise les interfaces grâce à l'effet Gibbs-Marangoni.

II.1.3) Polyacrylamide

Le comportement viscoélastique de la phase continue a été étudié à l'aide de l'ajout de **polyacrylamide** (PAA) (*BHD. Lab. Suppliers*, Grande Bretagne) dont la concentration a été variée entre 0,01 et 1% (p/p) avec la contrainte de maintenir un comportement newtonien dans la gamme de vitesses de cisaillement qui correspond au domaine dans lequel fonctionnent les foisonneurs utilisés dans ce travail ($170\text{-}1360\text{ s}^{-1}$). Le polyacrylamide est un polymère synthétique formé à partir d'acrylamide. Le PAA, contrairement à l'acrylamide qui est neurotoxique, n'est pas toxique, mais il doit être manipulé avec précaution car il peut contenir des résidus d'acrylamide. Il forme des gels hautement absorbants dans l'eau. Lors de la polymérisation, les monomères vont se lier les uns aux autres et les chaînes macromoléculaires tendent à occuper moins de volume qu'auparavant. La majorité des molécules d'eau sont piégées entre ces chaînes, formant ainsi un gel. Les propriétés viscoélastiques de cette matière sont dues à la grande déformabilité des chaînes macromoléculaires. L'élasticité résulte du fait que les chaînes moléculaires tendent à retrouver leur forme initiale après déformation. Comme dans un ressort comprimé ou étiré, l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle lors de la déformation, puis l'énergie potentielle est retransformée en énergie cinétique lors du retour à la conformation initiale. En résumé, le PAA confère un caractère élastique à la phase continue, même à très faible

concentration (Zhang et coll., 2004). A cette faible concentration, la viscosité de la matrice reste constante quelle que soit la force de cisaillement et la solution présente un comportement viscoélastique, on parle alors de fluide de Boger.

II.1.4) Polysaccharides

Dans le but d'étudier l'influence de la présence de polysaccharides dans la phase continue sur la dispersion et la stabilisation de la phase gaz, trois polysaccharides ont été ajoutés à la solution de sirop de glucose : le **guar** (Meypro®Guar Csaa M-100, Danisco, Danemark), le **xanthane** (Grinsted® Xanthan80, Danisco, Danemark) et une **pectine LM** non amidée avec un degré d'estérification $DE \approx 38\%$ (Unipectin-LM OF 300C, Cargill, USA). Ces polysaccharides ont été choisis car ils couvrent différents types de propriétés décrites précédemment dans la section I.2.4.

Rappelons que l'objectif de la thèse est de travailler avec un milieu modèle qui exprime un comportement newtonien dans la gamme de vitesses de cisaillement comprise entre 170 et 1360 s^{-1} , i.e. celle du foisonnement. La quantité de polysaccharide ajoutée était ainsi limitée à 0,1% (p/p) pour éviter l'apparition d'un comportement rhéofluidifiant à plus forte concentration en polysaccharides. De plus, pour réduire la complexité physico-chimique du milieu étudié, qui est déjà bien complexe (eau, sucre, tensioactif, stabilisant,...) en comparaison avec les milieux modèles étudiés dans la littérature (eau + 1 ou 2 ingrédients), un seul type de polysaccharide a été utilisé dans chaque formulation.

II.1.5) Gélatine

La gélatine (Rousselot, France) a été ajoutée à deux concentrations, 0,25 et 0,50% (p/p), pour étudier l'action d'une molécule capable de jouer un double rôle aux interfaces gaz-liquide et au sein de la phase continue. En effet, la gélatine s'adsorbe aux interfaces gaz-liquide et, par un effet à la fois stérique et électrostatique, elle permet de stabiliser les interfaces eau-air comme un agent de surface. Toutefois, elle est plus souvent employée comme agent de texture car elle permet d'augmenter la viscosité de la phase continue grâce à ses effets viscosifiant et gélifiant et donc de stabiliser une mousse en modifiant la rhéologie de la matrice.

II.1.6) Particules solides : silice

L'objectif est d'étudier l'influence de l'ajout de particules solides sur les paramètres clés de l'opération de foisonnement. La silice Tixosil 38 (Rhodia, France) a été ajoutée dans les formulations modèles à 2,5% et 5,0% (p/p). Cette poudre solide, blanche, contient des particules de taille moyenne entre 14 à 15 μm . Elle a une masse volumique inférieure à 2 kg/dm^3 et est pratiquement insoluble dans l'eau, mais elle se met facilement en suspension dans l'eau. Même en suspension, elle est stable en température et ne modifie pas le pH.

II.1.7) Préparation des milieux modèles

Tous les milieux modèles utilisés dans ce travail ont été préparés à l'aide d'un mélangeur rapide de type Stephan UMC-5 (*Sympak Group*, Allemagne) de 2,5 L de volume utile à 25°C sous vide (20 Pa). Les milieux modèles ont été conservés à température ambiante pendant 24 heures afin de s'assurer que l'hydratation des protéines et des autres ingrédients était totale et aussi pour permettre l'élimination de tout le gaz incorporé pendant la préparation du mélange. De plus, cette période de « mûrissement » permet le développement des interactions entre les différents ingrédients, notamment entre les protéines, les polysaccharides et éventuellement les sucres. Dans tous les milieux modèles, nous n'avons observé aucune séparation de phase. Le pH était toujours situé autour de 6,8, malgré l'addition de protéines et de polysaccharides acides comme la pectine.

II.2) Appareillage de foisonnement

II.2.1) Colonne de foisonnement (CF)

Dans un premier temps, la dispersion de gaz a été effectuée dans une installation de laboratoire simulant un échangeur à surface raclée décrite par Djelveh et Gros (1995) et utilisée dans de précédents travaux (Thakur et coll., 2003, 2005 ; Labbafi, 2004 ; Vial et coll., 2006). C'est une colonne en acier inoxydable constituée de trois étages de 410 mm de hauteur et de 35 mm de diamètre avec un volume utile total de 375 mL. Les opérations ont été effectuées à pression atmosphérique et à température constante autour de la température

ambiante à l'aide d'eau glycolée circulant dans une double enveloppe autour de la colonne à co-courant en utilisant un thermocryostat (WKL300, *Lauda France*, France).

La dispersion est réalisée par une agitation mécanique à l'aide d'un axe muni de trois éléments à quatre pales droites de 33 mm de diamètre et de 65 mm de hauteur. La vitesse d'agitation (N) a été variée entre 200 et 1600 tpm à l'aide d'un moteur IK LaborTechnik RE-16, tandis que la mesure du couple résistant sur l'axe de rotation a été réalisée en utilisant une jauge de contrainte IK MR-D1 (*Ika-Werke GmbH*, Allemagne). Les deux phases gaz et liquide ont été introduites séparément à la base de la colonne en utilisant respectivement un débitmètre massique (*Emerson Brooks Instr.*, USA) et une pompe péristaltique (*Cole-Parmer Instr. Co.*, USA). Le gaz traverse, à la base de la colonne, un fritté métallique ayant des pores de diamètre moyen 20 μm . On suppose que les conditions du régime permanent ont été à peu près atteintes lorsque la valeur du couple et la densité de la mousse produite restent constantes au cours du temps. L'installation et la colonne de foisonnement est schématisée sur la figure II.1.

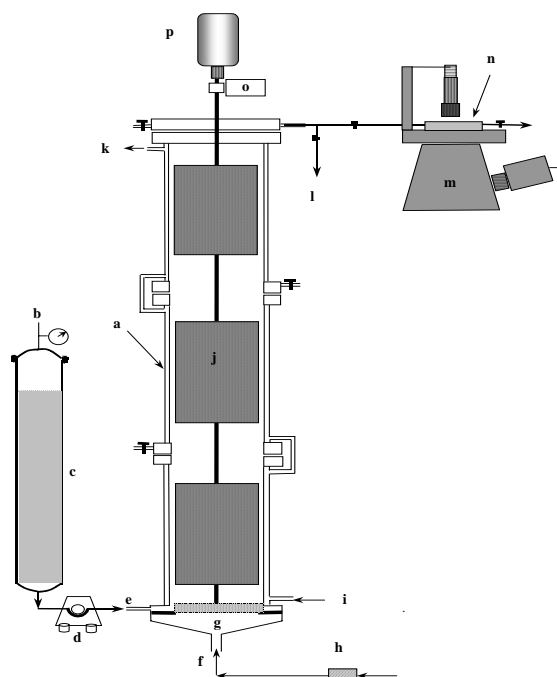


Figure II.1 : Schéma de la colonne de foisonnement :

(a) double enveloppe (b) air comprimé (c) réservoir (d) pompe péristaltique (e) entrée du liquide (f) entrée du gaz (g) fritté (h) débitmètre massique (i) entrée liquide de refroidissement (j) agitateur (k) sortie du liquide de refroidissement (l) sortie de la mousse (m) microscope optique relié à une caméra (n) cellule de visualisation (o) couplemètre (p) moteur.

II.2.2) Rotor-stator (RS)

Dans le but d'étudier l'influence du dispositif sur l'opération de foisonnement, une deuxième installation de type rotor-stator a été utilisée et comparée à la colonne de foisonnement. Le corps du rotor-stator est également en acier inoxydable, avec un rotor et un stator équipés tous deux de dents à bouts carrés et un volume total de 140 mL. Le diamètre du stator est de 35 mm, alors que le diamètre du rotor est de 10 mm. Le rotor et le stator sont munis de sept rangées de six dents ($7,5 \times 4 \times 4$ mm). Les entrefers axial et radial entre le rotor et le stator sont de 2,5 mm. Le rotor est relié au moteur IK Labortechnik RE-16 et à la jauge de contrainte IK MR-D1 (*Ikavisc*, Allemagne), comme pour la colonne de foisonnement. Les dispositifs d'alimentation en gaz et en liquide sont également les mêmes que ceux utilisés pour CF. De même, le rotor-stator est muni d'une double enveloppe dans laquelle circule un réfrigérant qui permet de maintenir une température de sortie à peu près constante. Le régime permanent est estimé atteint lorsque la masse volumique des mousses, ainsi que les mesures du couple, restent constantes pour trois mesures successives, comme pour CF. Le rotor-stator est schématisé sur la figure II.2.

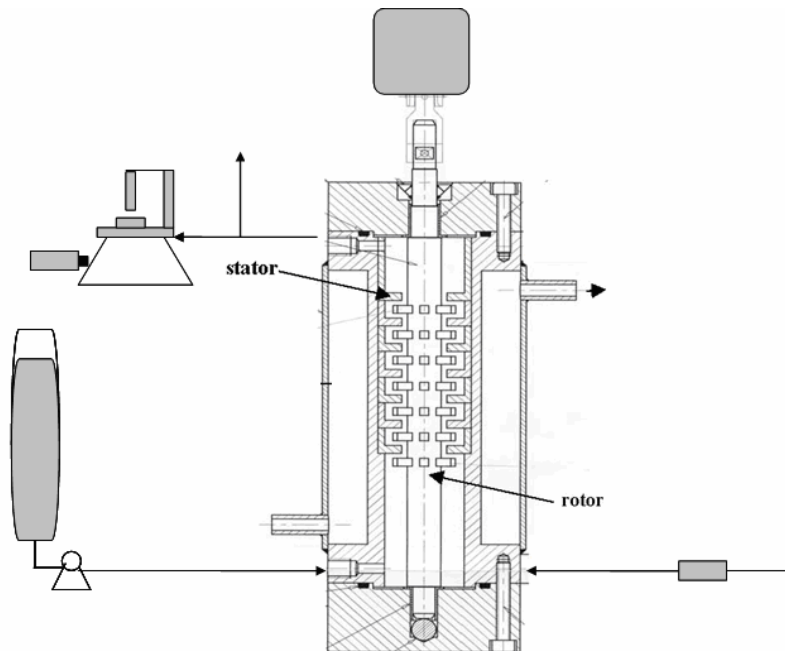


Figure II.2 : Schéma du rotor-stator

II.3) Caractérisation des milieux modèles

II.3.1) Propriétés rhéologiques

Les milieux modèles ont été caractérisés en termes de propriétés rhéologiques en mode d'écoulement et en mode dynamique à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (SR-5, Rheometric Scientific, USA) muni d'un système à effet Peltier pour le contrôle de la température. Le module utilisé est de type plan-plan non rugueux de 40 mm de diamètre avec un entrefer de 0,5 mm pour les matrices modèles (figure II.3).

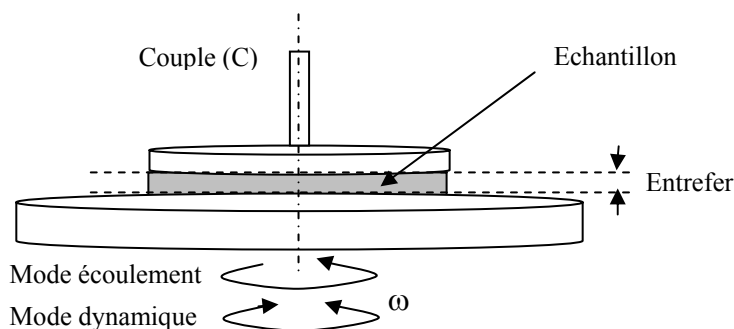


Figure II.3 : Représentation schématique de la géométrie utilisée avec le SR5

La viscosité de la phase continue (η) et la première différence des contraintes normales (N_1) ont été déterminées en mode d'écoulement sur une gamme qui comprend à l'essentiel de la gamme de vitesses de cisaillement qui nous intéresse pendant le foisonnement ($\dot{\gamma} = 1$ à 1000 s^{-1}), dans le but de comprendre également les interactions entre les ingrédients au sein de la formulation via la rhéologie des produits et leur évolution. Les valeurs de N_1 ont été utilisées pour estimer le nombre de Weissenberg qui compare les forces normales élastiques et les forces visqueuses pour un milieu viscoélastique (équation II.1).

$$Wi = \frac{N_1}{2\eta\dot{\gamma}} \quad (\text{II.1})$$

A faible déformation, le module élastique (G') et le module visqueux (G''), ainsi que la viscosité complexe (η^*), ont été obtenus en mode dynamique dans les mêmes conditions que précédemment. Un premier test appelé « balayage en déformation » est réalisé à 1 Hz et sur une gamme de déformation entre 1% et 100% dans le but de déterminer le domaine de déformation linéaire réversible pour lequel G' et G'' sont indépendants de la déformation et d'obtenir la déformation maximale à laquelle on observe un comportement viscoélastique linéaire. Ensuite, les spectres mécaniques ont été déterminés en fonction de la fréquence des

oscillations, de 0,1 à 10 Hz, dans le domaine de déformation linéaire réversible, le plus souvent à 2% de déformation pour nos milieux modèles.

II.3.2) Tension de surface

La tension de surface des milieux modèles liquide (σ_L) a été mesurée à l'aide un tensiomètre K12 (Krüss GmbH, Allemagne) en se basant sur le méthode de la lame de Wilhelmy et pendant des périodes assez longues pour atteindre l'équilibre thermodynamique. En effet, les mesures ont été arrêtées lorsque la valeur de tension de surface restait à peu près constante sur une longue période. Les mesures ont été effectuées sans dilution et au minimum trois fois. Cette méthode est appelée « statique » car les valeurs de la tension de surface sont basées sur une hypothèse de quasi-équilibre des forces s'exerçant sur l'interface. Pour la méthode de la lame de Wilhelmy, une lame verticale en platine de périmètre défini est fixée à un détecteur de force. On mesure alors la force de mouillage qui s'exerce sur la lame (figure II.4).

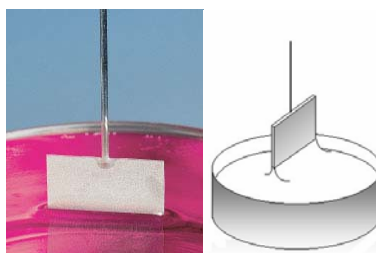


Figure II.4 : Schéma de principe de la méthode de la lame de Wilhelmy

II.3.3) Masse volumique

Les milieux modèles ont été caractérisés en termes de masse volumique (ρ_L) par simple empotage manuel : un récipient de 25 mL est rempli et arasé, puis pesé ; on détermine ainsi la masse de la solution. La masse volumique est alors connue de façon immédiate. Ces mesures ont été effectuées trois fois pour minimiser l'erreur sur le prélèvement et permettre une analyse statistique.

II.4) Détermination de la qualité des milieux foisonnés

Tout au long des différents étapes du procédé de foisonnement ainsi que sur le produit fini, des contrôles adaptés et rapides doivent être effectués. Ils visent à connaître les caractéristiques physiques essentielles de la mousse (taux de foisonnement, distribution de taille des bulles...), mais aussi ses caractéristiques chimiques (extrait sec, taux de sucre, pH,...) et ses caractéristiques microbiologiques, ainsi qu'à mesurer ses propriétés sensorielles. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés physiques de la mousse.

L'évaluation des caractéristiques physiques des mousses n'est pas toujours facile car il s'agit de systèmes relativement fragiles et transitoires. Néanmoins, il est essentiel de disposer de moyens fiables de caractérisation des mousses afin de décrire la morphologie initiale de la mousse, vérifier la reproductibilité du procédé de foisonnement et suivre l'évolution de sa microstructure dans le temps et sous l'influence de contraintes extérieures, qu'elles soient mécaniques, thermiques ou autres.

II.4.1) Densité des mousses

Différents paramètres et mesures existent dans la littérature pour connaître et quantifier la quantité de gaz dispersé dans une mousse. Les deux paramètres qui ont été utilisés dans ce travail sont le taux de foisonnement et la fraction volumique de gaz.

Le taux de foisonnement est défini comme l'augmentation de volume du liquide initial due à l'incorporation de la phase gaz dans la phase continue (Anderson et Brooker, 1988). Il a été déterminé par densimétrie en récupérant la mousse à la sortie du dispositif de foisonnement dans un récipient de 25 mL et en le pesant. On peut alors en déduire la masse volumique de la mousse (ρ_m). Pour chaque ensemble de conditions opératoires, la masse volumique de la mousse a été déterminée trois fois. Le calcul du taux de foisonnement Φ s'effectue selon l'équation II.2 à partir des masses volumiques de la matrice et de la mousse :

$$\Phi = \frac{\rho_L - \rho_m}{\rho_m} \quad (\text{II.2})$$

La fraction volumique de gaz incorporé a été également utilisée pour caractériser l'incorporation du gaz. Elle a été calculée selon l'équation II.3 :

$$\varepsilon = \frac{\rho_L - \rho_m}{\rho_L} \quad (\text{II.3})$$

La fraction volumique de gaz a été comparée à la fraction volumique maximale qu'il est possible d'atteindre en continu, dont la valeur théorique résulte d'un bilan de masse sur la phase gaz dans des conditions de régime permanent selon l'équation II.4.

$$\varepsilon_{\max} = \frac{G}{L + G} \quad (\text{II.4})$$

Avec G = débit de gaz sous pression atmosphérique (mL/min) et L = débit de liquide (mL/min).

L'incorporation totale du gaz est atteinte lorsque $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$. Ainsi, pour $G = 10$ mL/min et $L = 30$ mL/min, l'incorporation totale de gaz a lieu lorsque $\varepsilon = \varepsilon_{\max} = 25\%$ ou bien $\Phi = 33\%$.

Nous avons alors défini l'efficacité de foisonnement (Eff) comme le rapport entre la fraction volumique de gaz incorporé et la fraction volumique de gaz théorique maximale (équation II.5).

$$\text{Eff} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}} \quad (\text{II.5})$$

II.4.2) Détermination de la viscosité du mélange gaz-liquide

Les mesures du couple sur l'axe (C) ont permis de déterminer la viscosité de procédé (μ) qui correspond à la viscosité apparente de la dispersion gaz-liquide pendant le foisonnement. Cette notation a été utilisée pour éviter la confusion avec la viscosité du milieu modèle avant le foisonnement (η) et la viscosité de la mousse après le foisonnement (η_m). La viscosité apparente a été estimée à l'aide de l'analogie de Couette fondée sur une géométrie virtuelle de Couette (Thakur et coll., 2004). Cette méthode consiste à considérer le dispositif de foisonnement comme un rhéomètre avec des mesures du couple résistant sur l'axe pour une vitesse de rotation donnée.

Thakur et coll. (2004) ont défini une géométrie de Couette virtuelle de même diamètre externe que le stator (35 mm) et de même hauteur que l'ensemble des modules d'agitation ($L_0 = 19,5$ cm pour CF et $L_0 = 10$ cm pour RS) des dispositifs de foisonnement. Le diamètre virtuel du cylindre interne a été calculé dans le but d'obtenir la même consommation d'énergie que les modules d'agitation réels pour une même vitesse d'agitation. Thakur et coll. (2004) ont trouvé que la vitesse de cisaillement moyenne $\dot{\gamma}$ pendant le foisonnement peut être déduite de l'équation II.6.

$$\dot{\gamma} = K_s N \quad (\text{II.6})$$

Dans cette équation, la constante $K_s = 51$ pour les deux dispositifs de foisonnement utilisés dans ce travail, CF et RS. La viscosité apparente pendant le foisonnement peut être déduite d'un bilan de quantité de mouvement à un rayon donné r_0 de la géométrie virtuelle selon l'équation II.7.

$$\mu = \frac{C}{2\pi r_0^2 \cdot L_0 \cdot K_s N} \quad (\text{II.7})$$

Thakur et coll. (2004) et Labbafi et coll. (2005) ont estimé que $r_0 \approx 16,3$ mm pour les deux dispositifs et ont montré une bonne concordance entre les viscosités estimées et mesurées, aussi bien pour des produits newtoniens que rhéofluidifiants qui suivent une loi d'Ostwald-de Waele.

En plus de la détermination de la viscosité de procédé à l'aide de cette modélisation, les mousses à la sortie du foisonneur ont subi une série de mesures rhéologiques utilisant le rhéomètre SR5 en mode d'écoulement et en mode dynamique avec la même géométrie, mais un entrefer différent que pour les matrices. Les conditions des mesures et les tests sont exactement les mêmes que ceux décrits pour les solutions modèles dans la section II.3.1, excepté l'entrefer qui était de 1 mm.

II.4.3) Taille et distribution des tailles des bulles

II.4.3.1) Détermination de la taille et de la distribution des bulles

La taille des bulles a été caractérisée très simplement par microscopie optique. L'analyse d'images permet ensuite d'accéder à des diamètres moyens, mais elle peut aussi fournir simultanément une estimation de la distribution des bulles. En effet, une mousse présentant un même diamètre moyen, mais une distribution de tailles soit homogène, soit hétérogène n'aura pas les mêmes propriétés sensorielles, ni surtout la même stabilité au cours du temps ! Dans notre travail, pour mesurer la taille des bulles et leur distribution dans la mousse, une fraction du produit foisonné a été introduite dès la sortie de la colonne dans un système de visualisation « on-line » constitué d'une cellule en quartz. Celui-ci est couplé à un système d'analyse d'images en ligne basé sur la microscopie optique : il s'agit d'une caméra CCD (Kappa Opto-Electronics GmbH, Allemagne) montée sur un microscope inversé (Axiovert-25, Carl Zeiss Jena GmbH, Allemagne) (figure II.5).

Les bulles étant sphériques, le diamètre des bulles a été utilisé comme seul paramètre morphologique pour estimer leur dimension caractéristique. Une fois les diamètres (d_i) relevés à l'aide du logiciel ImagePro+ 4.01 (MediaCybernetics, MD, USA), un diamètre moyen de

Sauter (d_{32}) correspondant au diamètre moyen en surface a été calculé à partir d'un minimum de 500 bulles obtenues à partir de trois images différentes. Il a été estimé selon l'équation II.8 :

$$d_{32} = \frac{\sum d_i^3}{\sum d_i^2} \quad (\text{II.8})$$

La distribution en taille des bulles nous a servi pour caractériser la microstructure des mousses formées. Selon les conditions de procédé et de formulation, la distribution des diamètres peut être plus ou moins large. Cette caractéristique, spécifique à chaque mousse, peut également influencer sur son évolution dans le temps. La largeur des distributions a été estimée par leur écart type (σ) calculé sur l'ensemble des diamètres (d_i).

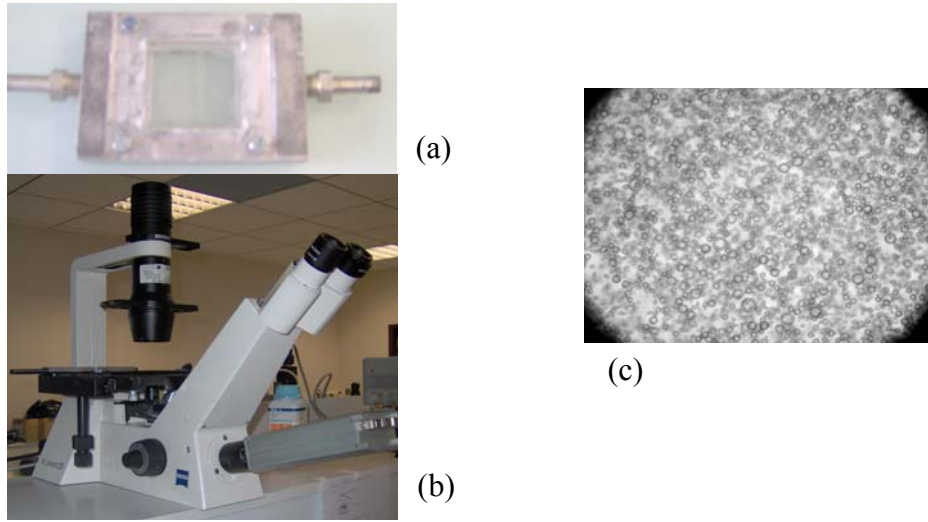


Figure II.5 : Système d'analyse d'images (a) cellule de visualisation, (b) microscope et caméra (c) exemple d'image de bulles

II.4.3.2) Calcul de l'incertitude sur la taille moyenne des bulles

On a également cherché à exprimer l'incertitude combinée sur d_{32} à partir de l'équation qui sert de base au calcul de d_{32} de façon à faire apparaître la seule grandeur expérimentale mesurée directement (d_i) et son incertitude associée Δd_{10} . La relation du départ permet d'écrire, en conservant le seuil de confiance associé aux incertitudes sur les grandeurs indépendantes :

$$\frac{\sigma_{d_{32}}^2}{d_{32}^2} = \frac{\sigma_{d^3}^2}{(d^3)^2} + \frac{\sigma_{d^2}^2}{(d^2)^2} \quad (\text{II.9})$$

Ainsi, en exprimant la différentielle logarithmique et en calculant les dérivées partielles, on obtient directement :

$$\frac{\Delta d_{32}}{d_{32}} = \Delta d_{10} \cdot \sqrt{\left[\frac{3}{d_{32}}\right]^2 + \left[\frac{2}{d_{21}}\right]^2} \quad (\text{II.10})$$

II.4.3.3) Analyse à l'aide du nombre de Weber

Pour une bulle sous cisaillement ou sous écoulement élongationnel dans un fluide visqueux, la taille de la bulle à l'équilibre peut être corrélée aux forces visqueuses qui favorisent la dispersion de gaz en régime laminaire et aux forces interfaciales qui préviennent la division de la bulle à l'aide d'un nombre adimensionnel qui est fonction du ratio entre la viscosité de la phase dispersée et la phase continue (Grace, 1982 ; Walstra, 2003). Cette approche a été étendue à une dispersion de gaz (mousse). Quand l'incorporation de gaz est totale, i.e. lorsqu'il n'y a pas de pistonage et que $\text{Eff} = 100\%$ (équation II.5), un nombre adimensionnel de Weber a été largement utilisé dans la littérature comme paramètre capable de prédire la taille moyenne des bulles dans les mousses. Différents auteurs ont montré que ce nombre est indépendant des conditions opératoires et qu'il est égal à un nombre critique appelé We_c . Néanmoins, il dépend de la formulation et même du pH (Thakur et coll., 2006). Toutefois, il n'y a pas d'information dans la littérature sur les effets précis de l'élasticité de la matrice alimentaire lors de l'application de cette relation. De même, il y a une incertitude sur la viscosité qui doit être prise en compte : celle de la matrice (η), celle de la mousse (η_m) ou celle de procédé (μ). Dans ce travail, nous avons défini We comme suit :

$$We = \frac{\mu \cdot (K_s N) \cdot d_{32}}{\sigma_L} \quad (\text{II.11})$$

μ est la viscosité de procédé pendant le foisonnement définie dans la section II.4.2. $K_s N$ correspond à une vitesse moyenne de cisaillement déduite de l'analogie de Couette et σ_L est la tension de surface qui est un paramètre résultant purement de la formulation.

II.4.4) Evolution du système au cours du temps

La stabilité des mousses a été déterminée en suivant, au cours du temps, l'évolution de 25 mL de la mousse, dans une éprouvette graduée à température ambiante. Le drainage du liquide couplé au crémage des bulles a été observé sur au moins 24 heures.

II.4.5) Etude structurale des mousses par microscopie confocale

Pour toutes les études sur le développement des mousses, le recours à des analyses structurales plus poussées s'avère intéressant, notamment l'utilisation de la microscopie confocale à balayage laser (MCBL ou CLSM pour les anglo-saxons). Un exemple type d'observations réalisées sur des mousses laitières est représenté sur la figure II.7.

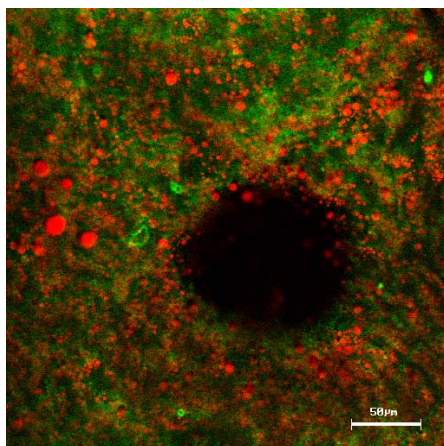


Figure II.7 : Image de microscopie confocale d'une mousse (Anton et coll., 2005)

Dans ce travail, les marqueurs utilisés ont permis de localiser, d'une part, les protéines sériques et, d'autre part, les polysaccharides. Cette méthode a ainsi permis d'observer, avec une résolution de l'ordre du micromètre, la distribution des protéines et des polysaccharides au sein de la matrice et aux interfaces avec les bulles de gaz.

II.4.5.1) Marquage des protéines

Les protéines sériques ont été marquées de manière non covalente grâce à l'acide 8-anilino-1-naphtalène sulfonique (ANS) (Bourriot et coll., 1999b), qui a la propriété de s'adsorber au niveau des zones hydrophobes des protéines par l'intermédiaire de ses noyaux aromatiques. L'ANS est fluorescent dans le domaine UV uniquement lorsqu'il est adsorbé sur des zones hydrophobes. Ses maxima d'excitation et d'émission se situent alors respectivement à $\lambda = 372$ et 480 nm. Le marquage s'effectue par ajout de la poudre d'ANS soluble dans l'eau à $\text{pH} > 6$, directement dans la solution des protéines, de manière à obtenir une concentration en ANS de 10 mM. L'échantillon est ensuite protégé de la lumière et stocké à 4°C toute la nuit.

II.4.5.2) Marquage du guar et de la pectine

Le guar a été marqué de manière covalente par la rhodamine B isothiocyanate (RITC), dont les maxima d'excitation et d'émission se situent respectivement à $\lambda = 543$ et 580 nm. La RITC se fixe de façon covalente aux groupements NH_2 , mais le guar ne possède pas ce type de résidus. Il a donc fallu introduire une étape intermédiaire de transformation partielle des groupements hydroxyle en résidu amino.

Le protocole opératoire est le suivant : 2 g de guar sont dispersés dans 40 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO) pendant 15 minutes à température ambiante. 0,15 g de RITC, 50 mg de dibutylène dilaureate et quelques gouttes de pyridine sont ensuite ajoutés. Le mélange est alors placé à 65°C pendant 2 heures sous agitation magnétique. Le dérivé fluorescent finalement obtenu est précipité en ajoutant 10 volumes d'éthanol à 96%, puis lavé successivement avec de l'éthanol absolu, de l'acétone et du diéther. Le précipité guar-RITC est lyophilisé et le produit est récupéré.

La pectine a été marquée suivant le même protocole que celui du guar.

II.4.5.3) Marquage du xanthane

Le xanthane a été marqué de manière covalente au niveau des fonctions carboxylate par la 4-aminofluorescéine (FA) dont les maxima d'excitation et d'émission se situent respectivement à $\lambda = 490$ et 525 nm.

Le protocole opératoire qui se déroule à température ambiante est le suivant : à 100 mL d'une solution de xanthane à 0,75% (p/p) dans de l'eau désionisée sont ajoutés 50 mL de DMSO. 187 μL d'acétaldéhyde, 187 μL de cyclohexylisocyanure et 187 mg de FA dissous dans 5 mL de DMSO sont ensuite ajoutés. Le pH du mélange ne doit pas excéder 5 à 7. Après 5 heures d'agitation à température ambiante, le xanthane marqué est précipité en ajoutant 10 volumes d'éthanol à 96%, puis lavé successivement avec de l'éthanol, de l'acétone et du diéther. Le précipité de xanthane marqué est lyophilisé et le produit est récupéré.

II.4.5.4) Vérification et rendement des greffages

Le greffage a été vérifié par analyse IR, le but étant d'obtenir des courbes IR pour les trois polysaccharides seuls, pour les deux marqueurs seuls et pour les trois polysaccharides marqués. Un spectrophotomètre IR NicoletTM FT-IR (ThermoElectron, Canada) a été utilisé sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 500 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés selon la méthode de la pastille KBr et les mesures effectuées à température ambiante.

Chaque pastille contient 1 mg du produit à analyser et 100 mg de KBr. Les courbes ont été comparées pour vérifier le greffage des marqueurs sur les polysaccharides.

De plus, le rendement du marquage du guar et de la pectine a été évalué en mesurant l'absorbance par spectrophotométrie et en la comparant à une gamme étalon réalisée avec la RITC dans l'eau. En revanche, le rendement du marquage du xanthane n'a pas pu être évalué car la FA n'est pas soluble dans l'eau. L'appareil que nous avons utilisé est un spectrophotomètre UV/visible UV-1700 (PharmaSpec, SHIMADZU). Un balayage en longueur d'onde a été effectué entre 200 et 600 nm. Le maximum de densité optique se situe à 543 nm. L'échantillon est alors placé dans une cuve d'épaisseur 1 cm, traversée par un faisceau monochromatique de longueur d'onde 543 nm. La concentration en RITC est calculée par la loi de Beer-Lambert. Le rendement est calculé comme le rapport entre cette concentration et la concentration initiale en RITC dans la préparation.

II.4.5.5) Observation des mousses

Les mousses contenant à la fois les protéines marquées par l'ANS et un polysaccharide marqué ont été caractérisées par microscopie confocale à balayage laser (MCBL). Le microscope confocal est une adaptation du microscope optique conventionnel dans laquelle la source lumineuse et le détecteur sont réduits aux dimensions d'un point à l'aide de diaphragmes de quelques micromètres situés en position confocale, ce qui veut dire qu'ils ont le même foyer optique (figure II.7).

Le faisceau lumineux émis est rendu fortement convergent par la lentille « objectif » pour éclairer seulement une zone réduite de l'objet. Cela présente l'avantage d'éviter la diffusion de la lumière provenant des zones voisines. Dans le mode transmission, l'image de ce point est formée par la lentille collectrice sur le diaphragme du détecteur. Celui-ci mesure l'intensité reçue. Les deux lentilles sont ainsi réglées en position symétrique, dans laquelle la source, la région ponctuelle de l'objet, et le détecteur sont conjugués. La configuration du microscope la plus courante commercialement est le mode en réflexion (figure II.7). Dans ce mode, c'est la même lentille qui sert pour focaliser la source et former l'image sur le détecteur.

Dans le mode réflexion, un miroir semi-réfléchissant renvoie le faisceau réfléchi vers le détecteur. La source est souvent constituée d'un laser, dont le faisceau est balayé dans un plan (x,y) de l'objet. Le détecteur recueille l'image en deux dimensions point par point. D'où le nom qu'on précise quelquefois de microscope confocal à balayage laser (MCBL en français ou Confocal Laser Scanning Microscope CLSM en anglais). Puis, la platine porte-objet est déplacée sur sa hauteur z d'un pas défini constant de Δz , et à chaque avancée d'un pas, une

nouvelle image est enregistrée dans la mémoire de l'ordinateur, ce qui permet d'effectuer des reconstructions en trois dimensions.

On acquiert donc un fichier numérique à trois dimensions constitué de l'intensité de chaque point x, y, z (appelé voxel au lieu de pixel, c'est-à-dire élément de volume au lieu de élément d'image). La caractéristique de cet appareil est donc de fournir une représentation en volume de l'objet sans avoir à le couper en tranches fines. Cependant, même en réflexion, le faisceau laser doit pénétrer dans la matière et des pertes de lumière se produisent par absorption sur les trajets aller retour. En conséquence, l'épaisseur de la partie explorée de l'objet est limitée par son degré de transparence. En pratique, elle peut aller jusqu'à 10 ou 100 μm , quelque fois 200 μm .

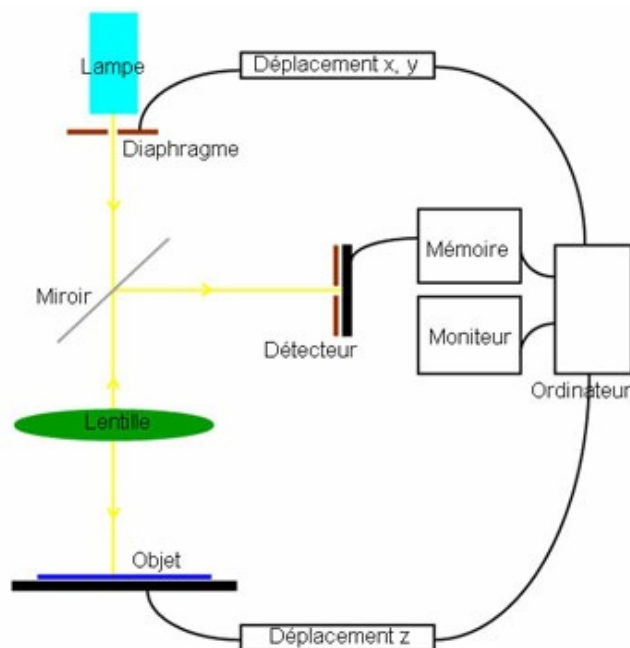


Figure II.7 : Schéma d'un microscope confocal à balayage laser (CLSM)

Enfin, un traitement d'images exploite les données du fichier et permet d'afficher des vues diverses (figure II.8). On peut ainsi afficher les vues xy successives, mais on peut aussi faire leur somme et des projections stéréo. Des logiciels puissants sont également capables de fournir l'apparence d'un objet vu en perspective dans l'espace.

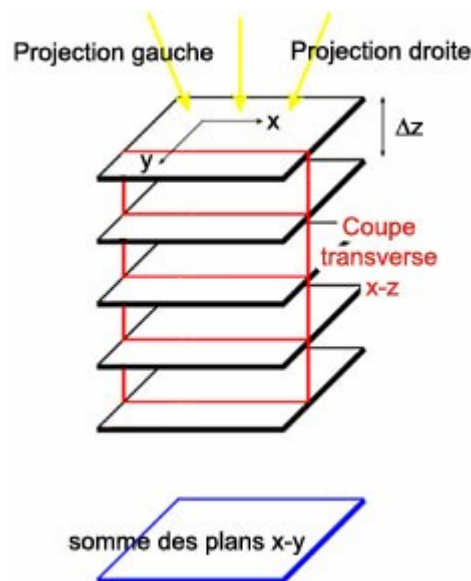


Figure II.8 : Reconstitution d'images en 3D et représentations possibles en coupes optiques horizontales, coupes transverses ou obliques, vues stéréo

Les clichés de MCBL ont été réalisés avec un microscope inversé Zeiss LSM 510 Meta (figure II.7) au CHU de Clermont-Ferrand quatre heures après la préparation. Les mousses sont placées sur une lame concave et une lamelle à température ambiante. Les polysaccharides et les protéines étudiés ont été marqués avec des fluorochromes dont les maxima d'excitation et d'émission sont suffisamment éloignés pour qu'il n'y ait pas d'interférences entre les différentes émissions de fluorescence. La modélisation en trois dimensions a été effectuée à l'aide du logiciel ImarisTM Bitplane software.

II.5) Etude de l'échange thermique dans les dispositifs de foisonnement

II.5.1) Appareillage utilisé

L'étude d'échange thermique a été effectuée sur les dispositifs de foisonnement utilisés dans ce travail. Les vitesses d'agitation ont été variées entre 10 et 1000 tpm et les débits du fluide entre 30 et 120 mL/min. Deux fluides de viscosités très différentes ont été utilisés sans injection de gaz, d'une part l'eau et d'autre part l'huile HV45 (Uniquema, Brésil) qui est bien plus visqueuse ($\eta=5$ Pa.s) afin de comparer le régime turbulent au régime laminaire. Deux capteurs de pression (Keller AG, Allemagne) équipés d'un convertisseur K-107 à deux voies ont été placés respectivement à l'entrée et à la sortie du fluide étudié. Ils ont

une gamme de pression comprise entre 0 à 6 bars absolus. Quatre sondes de température, des thermocouples de type K, reliés à un boîtier quatre voies (Votcraft K204), ont été placées à l'entrée et à la sortie du produit, mais aussi à l'entrée et à la sortie du liquide réfrigérant qui circule dans la double enveloppe. Ces paramètres ont été enregistrés en continu et en temps réel par deux logiciels d'acquisition : Test link Se309 2.0 (Votcraft) pour les températures et Read30 2.0 (Keller) pour les pressions. La figure II.9 montre l'installation.

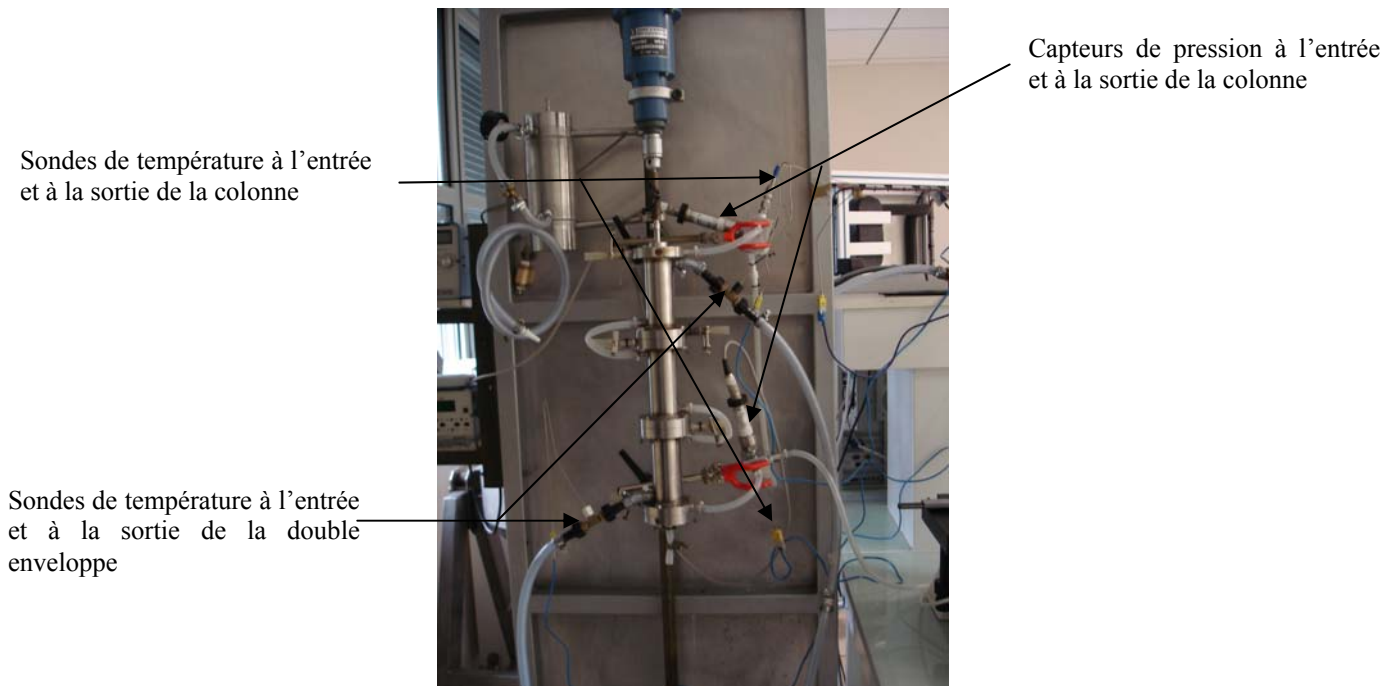


Figure II.9 : Installation pour l'étude thermique sur la colonne de foisonnement

II.5.2) Bilan thermique

Pour un ensemble de conditions opératoires, la mesure du couple résistant sur l'axe d'agitation, les valeurs des pressions, ainsi que des températures ont permis de calculer un coefficient global d'échange thermique à travers la paroi (U) à l'aide d'un bilan thermique. Ce bilan thermique peut être schématisé comme suit (figure II.10) :

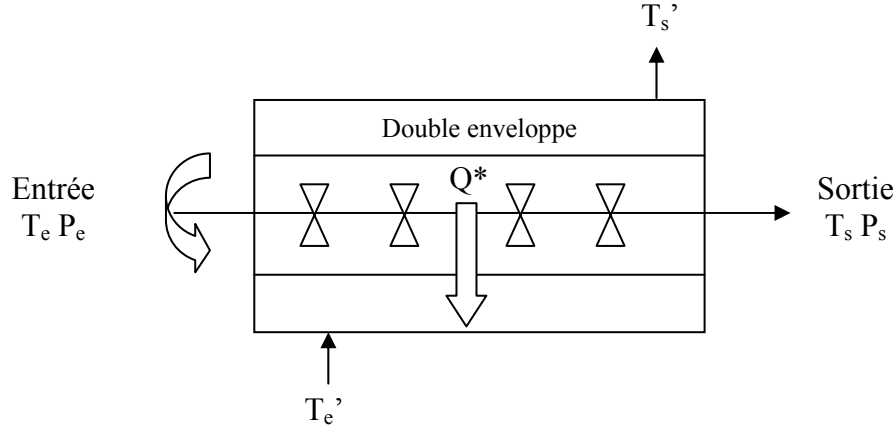


Figure II.10 : Schéma de principe du bilan thermique

Ainsi, le bilan thermique s'écrit de la manière suivante :

$$\rho Q C_p (T_e - T_{\text{référence}}) + P_{\text{mécanique}} = \rho Q C_p (T_s - T_{\text{référence}}) + Q^* \quad (\text{II.12})$$

où :

Q = débit volumique de la pompe (m^3/s),

Q^* = quantité de chaleur transmise à la double enveloppe (W),

ρ = masse volumique du fluide (kg/m^3),

C_p = capacité calorifique ($\text{J}/\text{kg}/\text{K}$).

Dans ce bilan, on a :

$$P_{\text{mécanique}} = \underbrace{2\pi N C}_{\text{Puissance dissipée par l'agitation mécanique}} + \underbrace{Q \Delta P}_{\text{Puissance dissipée par l'écoulement axial}} \quad (\text{II.13})$$

avec : N = vitesse d'agitation (s^{-1}),

C = couple résistant sur l'axe (N/m),

ΔP = variation de pression (Pa).

De plus, on a :

$$Q^* = U \Delta T_{\text{mL}} A \quad (\text{II.14})$$

avec : U = coefficient d'échange thermique ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$),

A = surface d'échange (m^2).

$$\Delta T_{\text{mL}} = \frac{(T_e - T_e') - (T_s - T_s')}{\ln \left[\frac{T_e - T_e'}{T_s - T_s'} \right]} \quad (\text{K})$$

Le bilan est obtenu en faisant les deux hypothèses suivantes :

- la masse du dispositif n'est prise en compte car on considère que la température du dispositif en inox est constante au cours du temps puisqu'on travaille en régime permanent ($m_{\text{inox}} C_{p\text{inox}} \Delta T_{\text{inox}} = 0$) ;
- on considère que le dispositif est adiabatique, c'est-à-dire que les échanges thermiques avec l'extérieur sont faibles et négligeables en comparaison avec l'échange thermique entre fluide chaud et fluide froid.

II.5.3) Détermination de la capacité calorifique

La capacité calorifique (C_p) a été déterminée grâce à l'analyse enthalpique différentielle AED (ou Differential Scanning Calorimetry, DSC). La DSC permet de mesurer les paramètres thermodynamiques et cinétiques résultant d'un changement de température ou d'une transition de phase. Cette méthode consiste à chauffer progressivement, par exemple à vitesse constante, l'échantillon à analyser et une référence inerte de même masse dans le domaine de température étudié. A chaque instant, la différence entre la puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et celle pour maintenir la référence à la même température est mesurée. Un étalonnage permet de convertir cette mesure en un flux de chaleur différentiel. La tête de mesure d'un système DSC est représentée sur la figure II.11.

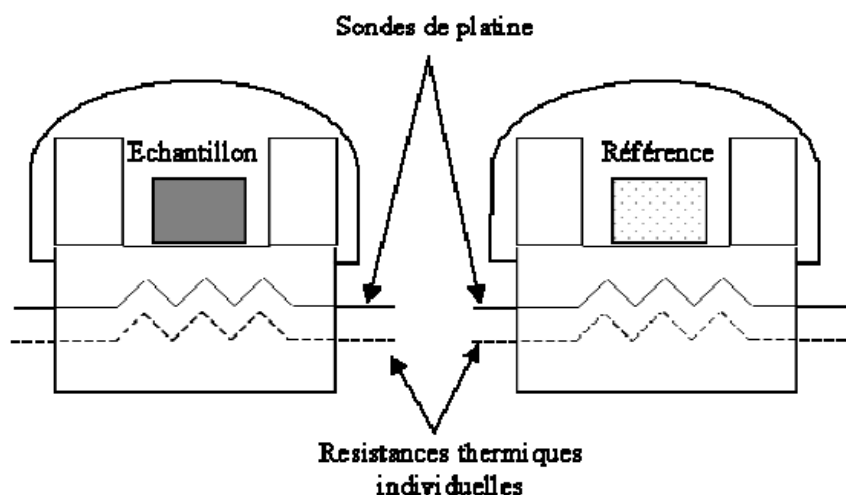


Figure II.11 : Représentation schématique du système d'analyse enthalpique différentielle (DSC)

En l'absence de changement d'état et de transition de phase, si une différence de température (ΔT) apparaît entre l'échantillon de masse (m) et la référence, la quantité de chaleur échangée (Q^*) tout au long de la programmation en température suit l'équation II.15 :

$$Q^* = mC_p\Delta T \quad (\text{II.15})$$

En effet, la mesure de C_p à l'aide de la DSC est possible en négligeant l'existence d'un gradient de température à l'intérieur de l'échantillon. Cette grandeur est proportionnelle à la différence de température entre l'échantillon et la référence et elle est donc proportionnelle au flux de chaleur différentiel en l'absence de transition de phase. Ainsi, la détermination de la C_p peut être réalisée suite à l'étalonnage de l'appareil à l'aide de la relation II.16 pour une référence en saphir (Al_2O_3) :

$$mC_p = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} C_{p_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \frac{a_s - a_b}{a_c - a_b} \quad (\text{II.16})$$

Dans cette équation, m est la masse de l'échantillon et les quantités a représentent les amplitudes des flux de chaleur différentiels (donc des différences de température) entre les signaux obtenus pour différentes situations : les indices utilisés s , c et b correspondent respectivement aux signaux de l'échantillon (sample), de la calibration et de la ligne de base (baseline). Le signal de la ligne de base (a_b) est obtenu en plaçant deux capsules en aluminium vide dans le four. Le signal de calibration (a_c) est obtenu en remplaçant une des deux capsules vides par une capsule contenant une masse connue de saphir. Les capacités calorifiques de ce produit en fonction de la température sont en effet connues et tabulées. Enfin, en plaçant l'échantillon à analyser dans le four, le signal du produit (a_s) est alors obtenu.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre (TA Instruments DSC 2920 CE, TA Instruments France) qui présente une bonne sensibilité de détection. 14,3 mg d'huile HV45 sont déposés à température ambiante dans une capsule hermétique en aluminium. Les capsules sont mises en place dans le four de l'appareil. Les échantillons sont maintenus cinq minutes à -10°C , puis une rampe de température est appliquée jusqu'à 150°C avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Cette rampe de DSC a été modulée. En effet, l'objectif de la DSC modulée est d'obtenir une seconde méthode d'estimation de C_p en séparant le flux de chaleur total en sa part réversible qui répond à la variation sinusoïdale de la vitesse de chauffe et sa part irréversible qui dépend de la température absolue (transitions de phase, réactions chimiques...). Elle consiste à superposer à la rampe de température linéaire une variation sinusoïdale. On obtient des valeurs en mJ/K qui sont divisées par la masse de l'échantillon afin d'obtenir une estimation de C_p en J/kg/K . Enfin, on corrige cette valeur en la divisant par une constante obtenue lors de la calibration avec le saphir. Dans notre travail, la rampe a été modulée avec une amplitude de modulation de 1°C et une période de modulation de 60 secondes.

II.6) Visualisation des phénomènes de dispersion de gaz : rupture et coalescence

L'ensemble des études évoquées dans la littérature essayent de décrire les phénomènes de dispersion de gaz en se basant essentiellement sur la qualité finale du produit foisonné. D'autres études ont essayé de décrire l'évolution d'une seule bulle et de sa trajectoire, mais jusqu'à aujourd'hui, peu de données sont disponibles sur la dispersion de gaz et sur l'évolution de l'ensemble des bulles à l'intérieur d'un dispositif de foisonnement. Ainsi, nous avons fait l'hypothèse qu'une étude préliminaire qualitative de la dispersion de gaz par une visualisation des phénomènes de rupture et de coalescence pourrait aider à la compréhension des phénomènes impliqués dans le foisonnement et jusqu'alors non vérifiés, voire ignorés. Dans ce but, une partie de la colonne de foisonnement (les deux premiers étages) a été remplacée par une seule et unique partie en plexiglas qui permet de bien visualiser ce qui se passe lors du foisonnement. La partie en plexiglas respecte parfaitement les dimensions de la colonne (figure II.12), excepté qu'elle n'a pas de double enveloppe. Cette colonne a été équipée de trois agitateurs à quatre pales droites de 33 mm de diamètre et de 6,5 cm de hauteur utilisés classiquement dans CF, mais aussi d'un mobile d'agitation alternatif. En effet, le système classique a également été remplacé par un système d'agitation qui consiste en un axe muni d'un seul élément à quatre pales droites de 33 mm de diamètre et de 35 cm de hauteur ; cet élément comporte des trous sphériques de 2 mm de diamètre dans les pales. Les premiers essais de visualisation ont été réalisés grâce à l'aide et aux moyens de Omar AÏT ADER, membre du GRoupe d'Automatique : VIsion et Robotique (GRAVIR) du LASMEA (Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique, UMR UBP-CNRS 6602).



Figure II.12 : Photos de la colonne en plexiglas et du module d'agitation.

Chapitre

3

Chapitre III

Résultats & Discussion

Première Partie

Effet de la formulation sur le foisonnement

L'objectif de cette partie de notre étude est de comprendre le rôle joué par la formulation et les différents ingrédients qu'elle contient lors de la dispersion et la stabilisation d'une phase gaz dans un milieu alimentaire. En effet, depuis une dizaine d'années, le Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique s'est investi dans l'étude du procédé de foisonnement appliqué aux milieux alimentaires. Les travaux précédents ont porté sur des milieux alimentaires complexes, principalement à base de viande ou de produits laitiers. Les résultats ont montré la complexité de l'opération de foisonnement et mis en évidence l'influence des différentes familles d'ingrédients sur les propriétés des mousses produites, mais aussi la présence d'interactions entre la composition des milieux alimentaires et les paramètres du procédé sur les propriétés et la stabilité des mousses pour plusieurs formulations (fromages frais, crèmes glacées, crème chantilly,...). Cependant, la complexité des formulations utilisées a rendu difficile le chiffrage des rôles respectifs des paramètres de la formulation de ceux du procédé dans le foisonnement. Dans ce travail, il a donc été décidé de simplifier les formulations et de reconstituer des milieux modèles plus simples afin de mieux comprendre et quantifier le rôle joué précisément par chaque ingrédient ainsi que les éventuelles interactions entre ingrédients et avec les paramètres du procédé au cours de l'opération de foisonnement.

Dans ce but, il s'est agi dans un premier temps de définir une phase continue de comportement newtonien et de viscosité ajustable, puis d'y incorporer des additifs ou ingrédients (agents de surface, viscosifiant, gélifiant...) capables de modifier la tension de surface et le comportement rhéologique de la phase continue. Tout d'abord, dans le but de qualifier et de quantifier le rôle joué par ces composés sur les propriétés rhéologiques (notamment la viscoélasticité) et interfaciales de la matrice, et dans un deuxième temps, afin d'observer les conséquences de leur ajout sur les propriétés du produit foisonné (fraction volumique de gaz, diamètre des bulles, stabilité,...).

III) Mise au point d'une matrice modèle

Dans le but de mettre en évidence, l'influence des paramètres physico-chimiques sur le foisonnement, nous avons cherché à simplifier la formulation afin de chiffrer l'effet de chaque paramètre séparément (viscosité, élasticité, interactions polysaccharide-protéine,...). Dans cette optique, nous avons toujours cherché à utiliser une formulation de nature newtonienne afin de s'affranchir de la rhéofluidifiante de la matrice en fonction des conditions d'agitation et pour dissocier l'effet de la viscosité de celles des autres forces à l'échelle microscopique (forces de surface, élasticité) ou à l'échelle moléculaire (forces électrostatiques, pont hydrogène,...). Cette section va exposer la démarche suivie tout au long de ce travail sur la formulation pour définir et valider des milieux modèles capables de répondre à nos objectifs, y compris le fait de couvrir une large gamme de propriétés rhéologiques et interfaciales.

III.1) Choix de la matrice de base des milieux modèles

La base de nos milieux modèles est un sirop de glucose dont on cherche à optimiser la viscosité qui doit rester newtonienne, proche de celles des milieux réels et assez élevée pour pouvoir conduire le foisonnement en régime laminaire, indépendamment des conditions opératoires. Le premier objectif est donc de caractériser les propriétés rhéologiques et interfaciales de ce sirop en faisant varier la quantité de poudre de sirop de glucose déshydraté et la température. Ensuite, il s'agira d'étudier la dispersion de gaz dans ce sirop en faisant varier sa viscosité et en caractérisant à chaque fois la taille et la distribution des tailles de bulles au sein de la phase continue.

III.1.1) Influence de la quantité de poudre et de la température sur la viscosité du sirop

La viscosité du sirop de glucose a été variée en modifiant la quantité de poudre de sirop de glucose déshydraté entre 50 et 60 % (w_s) et la température entre 10 et 25°C. Les résultats montrent que les solutions de sirops de glucose présentent une viscosité newtonienne sur la gamme de vitesse de cisaillement qui nous intéresse (10-1000 s^{-1}) quelle que soit la valeur de w_s et que ces mesures sont parfaitement reproductibles (figure III.1).

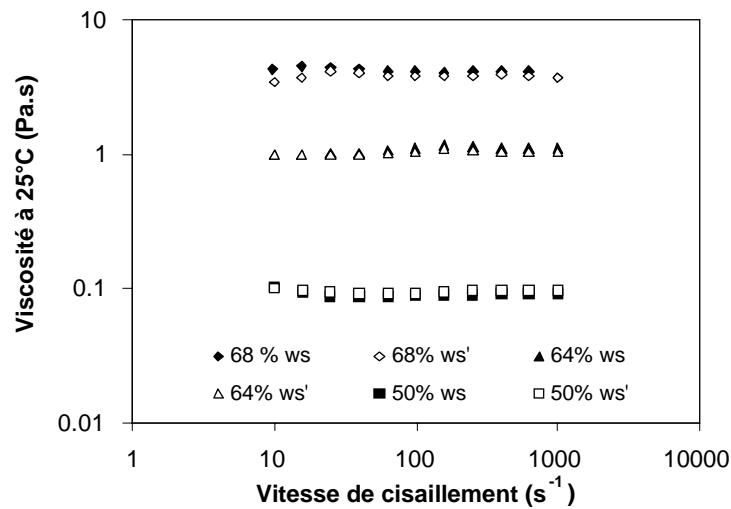


Figure III.1 : Evolution de la viscosité des sirops de glucose en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes teneurs en poudre (w_s).

La valeur de la viscosité augmente significativement lorsque la quantité de poudre de sirop de glucose augmente. Cette augmentation peut être modélisée en première approximation par une loi exponentielle (figure III.2).

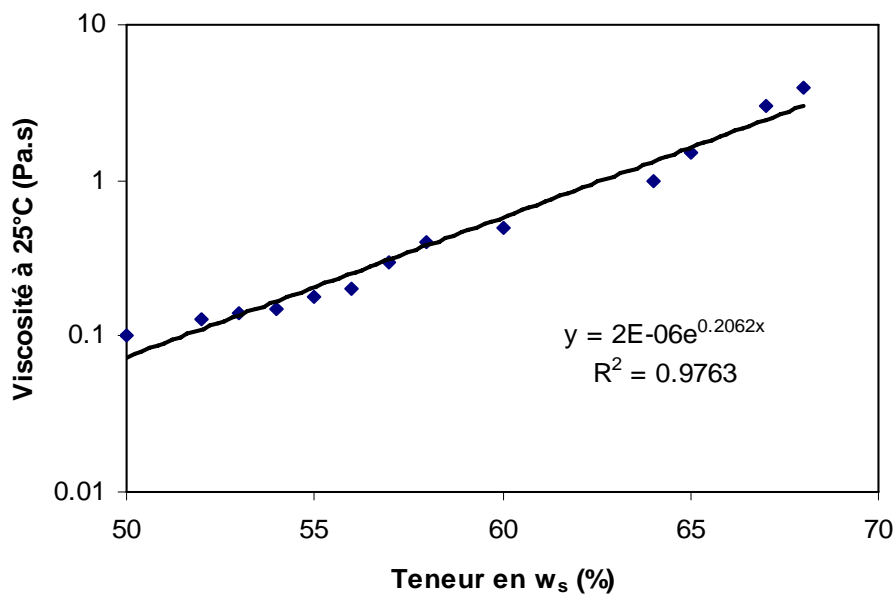


Figure III.2 : Evolution de la viscosité du sirop de glucose en fonction de la concentration sirop de glucose déshydraté w_s .

En ce qui concerne l'influence de la température, les résultats confirment que la viscosité du sirop de glucose diminue lorsque la température augmente selon une loi de type Arrhenius ($\log \eta = A + B \cdot 1/T$) (figure III.3).

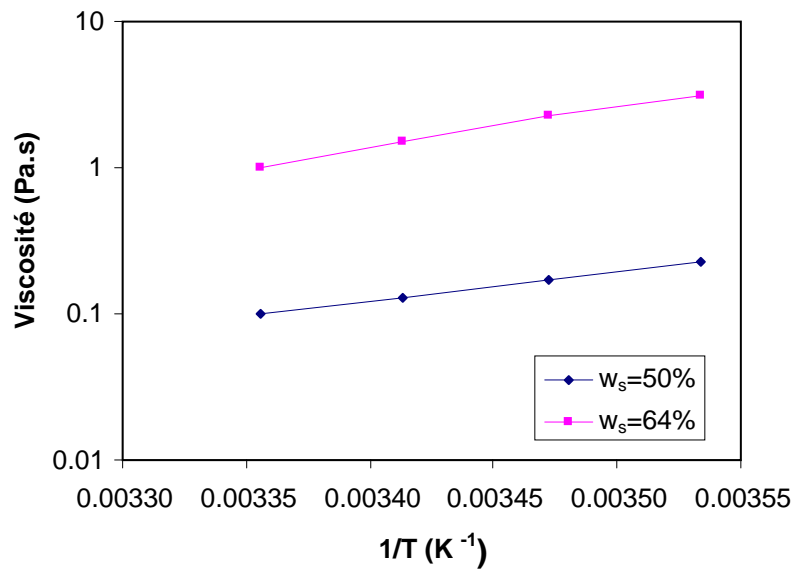


Figure III.3 : Influence de la température sur la viscosité du sirop de glucose pour deux concentrations différentes.

En résumé, les influences de w_s et de la température sur la viscosité du sirop de glucose dans nos conditions ont pu être modélisées à l'aide d'une expression à trois paramètres, ce qui est en accord avec les résultats de Balerin et coll. (2007) concernant un milieu modèle similaire. Ainsi, l'équation III.1 couvre une large gamme de viscosité, celle qui nous intéresse dans ce travail (0,1 à 4 Pa.s) (figure III.4). Le modèle retenu est le suivant :

$$\log[\eta(T)] = -12,9 \cdot w_s + 385 \cdot \exp(2,91 \cdot w_s) \cdot \frac{1}{T}, (R^2 = 0,9973) \quad (\text{III.1})$$

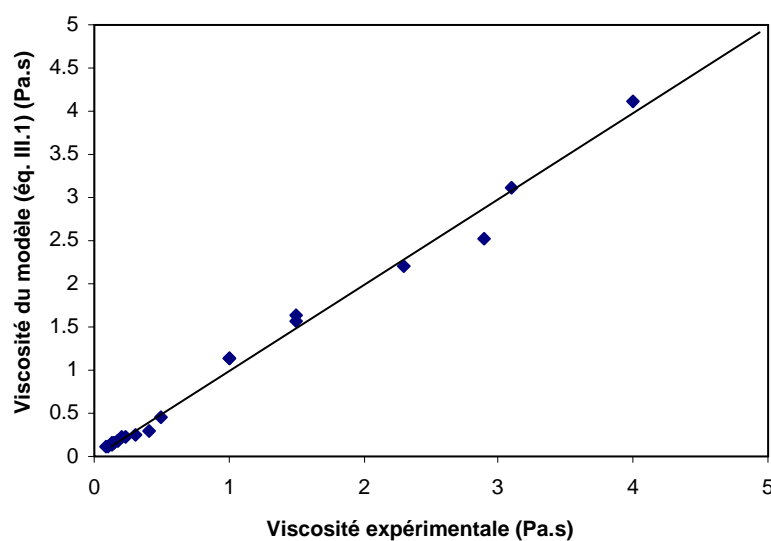


Figure III.4 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et prédictives (équation III.1) de la viscosité des solutions de sirop de glucose.

III.1.2) Dispersion du gaz dans des formulations sans agents de surface

Dans cette section, le but n'est pas d'obtenir des produits foisonnés, mais d'étudier la dispersion de gaz dans des milieux visqueux pour les mêmes conditions opératoires que celles appliquées lors du procédé de foisonnement en continu. Toutefois, il faut noter que sans l'ajout d'agents de surface, à cause du phénomène de pistonnage uniquement une fraction de la phase gaz va être dispersée. De même, la dispersion ne peut être stable au cours du temps. Néanmoins, l'ampleur du pistonnage et la taille moyenne des bulles de la fraction dispersée de la phase gaz donnent des informations sur l'efficacité du procédé de mélange dispersif. Les résultats serviront de référence à une comparaison avec d'autres formulations, notamment celles incluant différents agents de surface. L'objectif est également de discuter si les résultats sont en accord avec les considérations théoriques présentées dans l'étude bibliographique du chapitre I, malgré la coalescence et le pistonnage.

Les résultats expérimentaux montrent, comme attendu, que le pistonnage se produit et qu'il s'accroît tout d'abord lorsque la viscosité est inférieure à 1 Pa.s, mais également avec l'augmentation de la viscosité (tableau III.1) au-delà de 1,5 Pa.s. Le pistonnage devient si fort que des mesures des tailles des bulles fiables avec l'analyse d'images en continu ne sont pas possibles lorsque les valeurs de viscosité sont en dehors de la gamme comprise entre 1,0 à 2,0 Pa.s. Pour cette raison, nous avons décidé d'étudier la dispersion du gaz dans des formulations ayant une viscosité comprise dans cette gamme.

De même, la fraction volumique du gaz incorporé n'a pas pu être quantifiée à cause de la forte instabilité de cette phase gaz à la sortie de la colonne résultant de l'absence des agents stabilisants, aussi bien au niveau des interfaces qu'au niveau de la matrice. En conséquence, seuls le diamètre moyen et la largeur de la distribution des tailles de bulles pourront être comparés grâce au système d'acquisition d'images en continu qui permet de surmonter le problème d'instabilité des dispersions. Ces paramètres permettront également de mesurer l'influence de la vitesse d'agitation et du débit de gaz (qui reflète la fraction volumique de gaz qui pourrait être dispersée), en parallèle à celle de la viscosité de la matrice.

Tout d'abord, l'influence de la vitesse d'agitation sur la taille et la distribution des tailles de bulles est illustrée sur la figure III.5a pour $\eta = 1,0$ Pa.s et à faible G/L. Des résultats numériques plus détaillés sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : R  capitulatif des donn  es obtenues sur la taille moyenne (d_{32}) et la largeur des distributions (σ) des bulles lors de la dispersion du gaz dans un sirop de glucose de viscosit   variable en fonction de la vitesse d'agitation (N) et du rapport des d  bits gaz/liquide (G/L).

G/L (mL/min)	N (tpm)	$\eta = 1 \text{ Pa.s}$		$\eta = 1,5 \text{ Pa.s}$		$\eta = 2 \text{ Pa.s}$	
		$d_{32} \text{ (}\mu\text{m)}$	$\sigma \text{ (}\mu\text{m)}$	$d_{32} \text{ (}\mu\text{m)}$	$\sigma \text{ (}\mu\text{m)}$	$d_{32} \text{ (}\mu\text{m)}$	$\sigma \text{ (}\mu\text{m)}$
5/30	400	117	43	120	42	81	28
	800	96	33	41	13	66	22
	1200	96	31	43	14	95	29
	1600	45	16	49	15	139	34
10/30	400	61	20	59	20	Pistonnage important	
	800	53	18	46	14		
	1200	40	12	49	14		
	1600	43	14	46	15		
15/30	400	29	9	68	23	Pistonnage important	
	800	26	8	56	17		
	1200	28	8	45	14		
	1600	33	11	44	14		

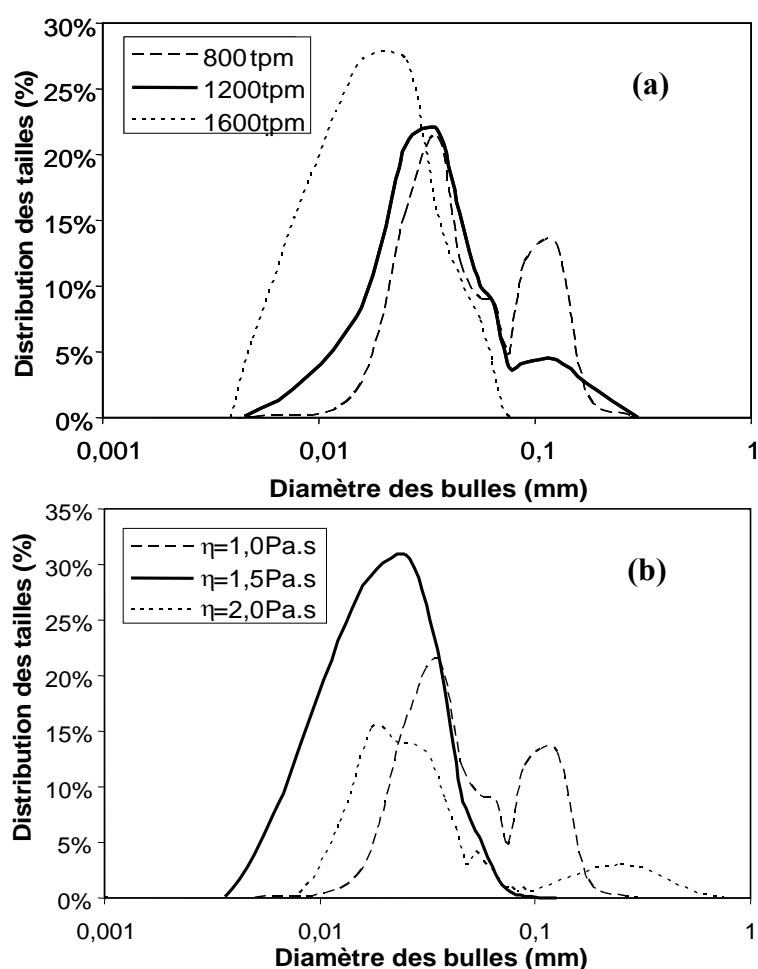


Figure III.5 : Evolution de la distribution des tailles de bulles dans les sirops de glucose (a) en fonction de N pour $\eta = 1,0 \text{ Pa.s}$ et $G/L = 5/30$; (b) en fonction de η pour $G/L = 5/30$ et $N = 800 \text{ tpm}$.

En théorie et en faisant l'hypothèse que le nombre de We_c reste constant lorsque la viscosité est constante pour les fluides newtoniens si la coalescence est négligeable (Grace, 1982) ; le d_{32} devrait varier comme $1/N$. Le tableau III.1 montre que l'augmentation de N permet généralement d'obtenir des bulles de plus petites tailles caractérisées par une distribution plus homogène dans la matrice, en particulier quand η et G/L sont faibles (figure III.5a). En fait, l'augmentation de la vitesse d'agitation modifie la forme des distributions, d'une distribution bimodale en une distribution monomodale. Ce résultat confirme le rôle positif de l'augmentation de N sur la dispersion du gaz lorsque la viscosité est constante. En effet, les distributions bimodales correspondent aux conditions de dispersion en continu les plus défavorables dans la colonne de foisonnement utilisée dans ce travail. Cependant, d_{32} ne suit jamais quantitativement une variation proportionnelle à $1/N$ parce que les hypothèses théoriques mentionnées ci-dessus ne sont pas vérifiées. Tout d'abord, la coalescence n'est pas négligeable dans notre cas ; de plus, la viscosité apparente du milieu entourant chaque bulle varie même lorsque η reste constante.

Il faut ajouter que des valeurs de N élevées devraient également augmenter la fréquence de collision entre les bulles et favoriser la coalescence. Etant donné que N favorise théoriquement à la fois la rupture et la coalescence, une valeur optimale d_{32} pourrait être attendue. Une valeur minimale de d_{32} apparaît quand le rapport G/L est augmenté jusqu'à 15/30 pour $\eta = 1$ Pa.s, mais cette valeur apparaît plus nettement quand la viscosité de la matrice augmente pour un faible rapport $G/L = 5/30$ (tableau III.1). Ces résultats confirment d'une part le rôle clé de la coalescence dans la dispersion du gaz et d'autre part le rôle de la viscosité de la matrice.

Comme pour la vitesse d'agitation, le rôle joué par la viscosité de la matrice sur la dispersion du gaz est double :

- L'augmentation de la viscosité de la matrice devrait favoriser la rupture des bulles parce qu'elle accroît les forces visqueuses agissant sur les bulles à N constante et qu'elle retarde également la coalescence parce que le drainage du film entre les interfaces mobiles et déformables devient plus long (Chesters, 1991).
- Cette augmentation rend également la rupture plus difficile parce que la valeur du nombre critique de Weber augmente. Il est connu que We_c augmente quand $1/\eta$ diminue pour un rapport de viscosité inférieur à 1 (Grace, 1982 ; Walstra, 2003 ; Williams et coll., 1997).

En conséquence, une viscosité optimale correspondant à une taille de bulle minimale devrait être observée. Bien que le but de ce travail ne soit pas de trouver cet optimum, le

tableau III.1 montre clairement que la valeur d_{32} est souvent plus faible pour $G/L = 5/30$ lorsque $\eta = 1,5$ Pa.s que lorsque $\eta = 1,0$ Pa.s et $\eta = 2,0$ Pa.s. De même, les distributions monomodales des tailles de bulles apparaissent plus fréquemment dans le sirop de 1,5 Pa.s à faible G/L , ce qui indique que la valeur de la viscosité optimale de notre milieu modèle dans ces conditions devrait être voisine de 1,5 Pa.s. Ces résultats montrent également que l'augmentation de l'intensité du pistonnage dans le sirop de glucose à 2,0 Pa.s peut être expliquée par la faible efficacité de la rupture des bulles dans les fluides quand la viscosité augmente (tableau III.1).

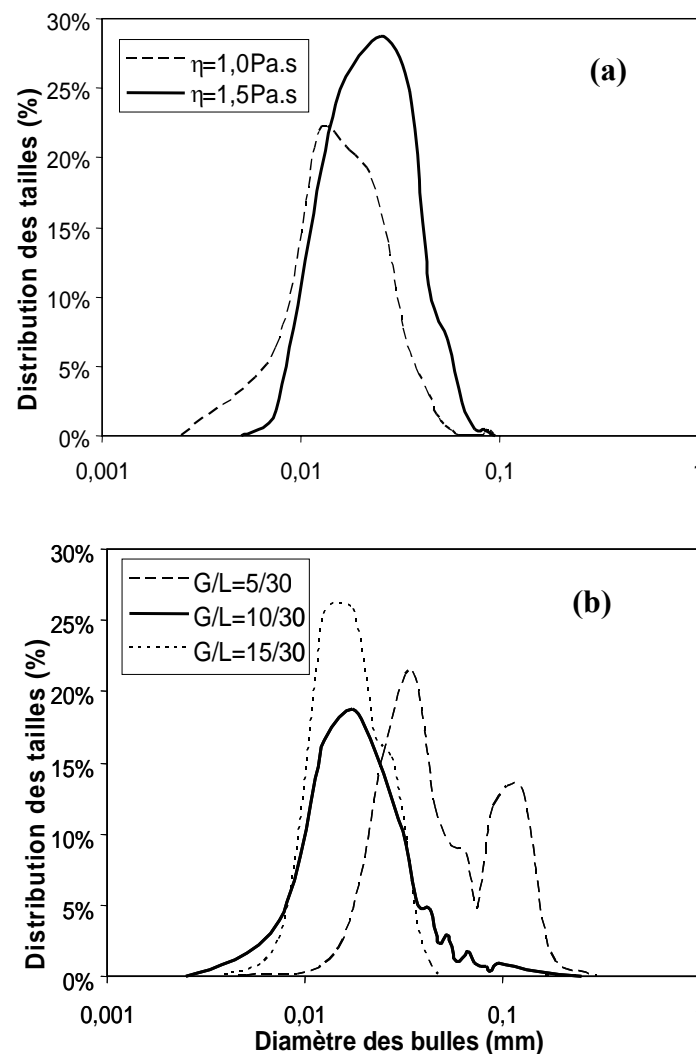


Figure III.6 : Evolution de la distribution des tailles de bulles dans le sirop de glucose pour : (a) $G/L = 15/30$ et $N = 1600$ tpm (les données pour $\eta = 2,0$ Pa.s ne sont pas disponibles à cause du pistonnage) ; (b) $\eta = 1,0$ Pa.s et $N = 800$ tpm en fonction de G/L .

À vitesse d'agitation et à viscosité constantes, l'influence de l'augmentation du rapport G/L devrait être gouvernée par l'augmentation de la coalescence. Celle-ci est due à un accroissement de la fréquence de collision entre les bulles quand le débit de gaz et par conséquent, la quantité de gaz, augmente. Un tel comportement a été habituellement observé en régime turbulent (Hu et coll., 2003). En régime laminaire, cet effet devrait être accentué quand la viscosité augmente. Ce point est démontré quantitativement par le tableau III.1 et illustré qualitativement par la figure III.6a. Pour des distributions de tailles des bulles, les valeurs de d_{32} les plus faibles sont obtenues dans le sirop de 1,5 Pa.s pour $G/L = 5/30$; quand G/L passe à 10/30, la viscosité optimale attendue est probablement comprise entre 1,0 et 1,5 Pa.s, alors qu'elle est probablement proche de ou même bien inférieure à 1,0 Pa.s pour $G/L = 15/30$.

À viscosité de matrice constante, d_{32} devrait augmenter pour des valeurs de G/L plus élevées. Cependant, des résultats inattendus sont obtenus quand l'effet de G/L est étudié. Ceux-ci sont quantifiés dans le tableau III.1 et présentés par la figure III.6b. Les résultats montrent une diminution des d_{32} et des largeurs des distributions des tailles des bulles qui deviennent monomodales quand G/L augmente. En effet, on peut considérer que chaque bulle est soumise aux forces de cisaillement induites par le milieu pseudo-continu qui l'entoure. Même si la viscosité apparente du milieu environnant peut être estimée par la viscosité du procédé seulement quand aucun pistonnage ne se produit, la diminution de l'énergie consommée observée habituellement quand l'aération est augmentée peut toujours être interprétée comme une diminution de la viscosité apparente, même lorsque l'équation II.7 ne fournit seulement qu'une approximation grossière de la viscosité du milieu environnant. En conséquence, une diminution de η devrait entraîner une diminution de We_c et rendre la rupture plus facile. En se basant sur ces considérations, on peut conclure qu'une valeur optimale de G/L correspondant à une valeur minimale de d_{32} devrait probablement exister, même si celle-ci n'émerge pas vraiment du tableau III.1.

Finalement, en dépit de l'évolution complexe de la taille moyenne des bulles, les données expérimentales peuvent cependant être expliquées qualitativement en utilisant l'approche du nombre de Weber. La diminution de d_{32} versus N est en accord qualitatif avec les considérations théoriques. L'influence de la coalescence peut être considérée comme une contribution supplémentaire qui augmente We_c en fonction de N et de G . Un autre paramètre qui doit être pris en compte est la diminution de la viscosité du procédé qui réduit simultanément la valeur de We et de We_c quand N et G augmentent. La taille minimale des

bulles semble dépendre de N et de η quand la diminution de la viscosité de procédé devient plus lente que celle du We_c .

En conclusion, il est clair que l'efficacité de la dispersion du gaz en termes de fraction volumique et même de taille des bulles est très difficile à prédire dans des milieux purement visqueux sans l'ajout d'agents de surface à cause des interactions entre les conditions opératoires et les propriétés de la matrice sur la rupture et la coalescence des bulles et des effets opposés qu'un même paramètre peut avoir sur la dispersion. Toutefois, cette étude nous a permis de mettre bien en évidence ces effets et ces interactions.

III.2) Effet de l'ajout des agents de surface dans la matrice de sirop de glucose

A partir des conclusions précédentes, nous avons cherché à favoriser la dispersion en ajoutant dans notre milieu modèle à base de sirop de glucose plusieurs ingrédients capables de stabiliser les interfaces gaz-liquide grâce à des mécanismes différents que nous avons déjà développés dans le chapitre I, dans le but de comparer leurs efficacités respectives.

III.2.1) Analyse des propriétés rhéologiques et interfaciales de ces matrices

Quatre ingrédients capables de migrer dans la matrice et d'aller se fixer aux interfaces gaz-liquide ont été ajoutés dans le sirop de glucose de 1,0 Pa.s. En se basant sur les données présentées dans la section précédente, le sirop a été choisi afin de conserver une viscosité comprise dans la gamme de 1,0 à 1,5 Pa.s après l'ajout d'autres ingrédients.

Le premier agent de surface ajouté est la gélatine. C'est la seule protéine qui est considérée comme un hydrocolloïde. Elle devrait donc conférer simultanément des propriétés foisonnantes et texturantes aux solutions de sirop de glucose. Cependant, quand 0,25% et 0,50% (p/v) de gélatine sont respectivement ajoutés dans le sirop de 1 Pa.s, η reste quasiment inchangée à la précision près des mesures et le comportement du milieu reste newtonien. En revanche, la tension de surface passe de 70 mN/m à 44 mN/m, indépendamment de la teneur en gélatine (tableau III.2).

Le deuxième agent de surface ajouté est le Tween 80 (T80). Quand 2% de T80 sont employés comme agent moussant dans le sirop de glucose de 1 Pa.s, η reste newtonienne et augmente jusqu'à 1,5 Pa.s (figure III.7) et la tension de surface diminue fortement et atteint la valeur de 35 mN/m (tableau III.2).

Lorsque, le T80 est remplacé par 2% (p/v) de caséinates de sodium (NaCN) dans le sirop de glucose de 1 Pa.s, le milieu modèle reste également newtonien et la viscosité reste égale à 1,5 Pa.s (figure III.7). En revanche, la tension de surface augmente à une valeur supérieure à celle obtenue en présence du T80, mais elle demeure proche de celle obtenue avec la gélatine, $\sigma_L = 44$ mN/m (tableau III.2).

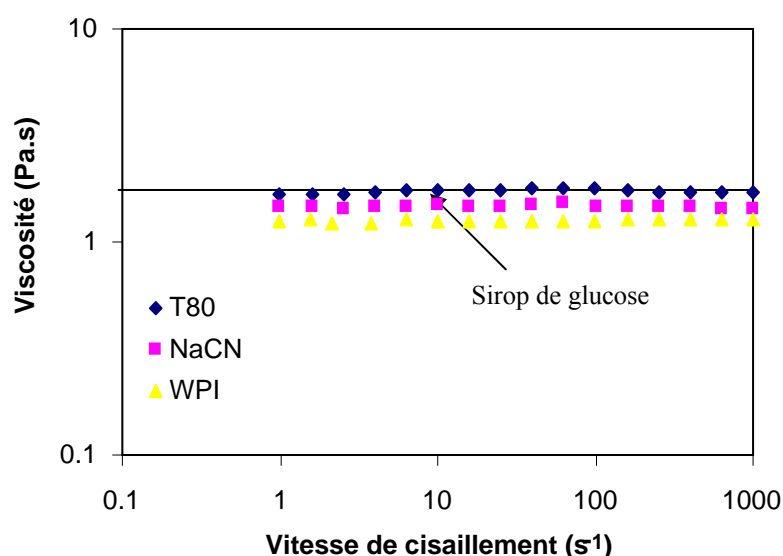


Figure III.7 : Effet de l'ajout des agents de surface sur les propriétés rhéologiques du sirop de glucose de 1 Pa.s.

Enfin, le quatrième ingrédient utilisé correspond aux protéines sériques (WPI) qui sont connues pour être de bons agents moussants, capables d'empêcher ou de ralentir la coalescence et de former des mousses abondantes ayant une bonne stabilité au cours du temps. Ainsi, suite à l'addition de 2% (p/v) de WPI dans le sirop de glucose de 1 Pa.s, la viscosité de la matrice diminue ($\eta = 1,3$ Pa.s) par rapport aux deux agents moussants précédents, T80 et NaCN, mais le fluide reste newtonien (figure III.7) et la tension de surface atteint une valeur supérieure à celles obtenues dans les deux cas précédents, $\sigma_L \approx 49$ mN/m (tableau III.2), ce qui est en accord avec les données de la littérature sur les protéines dans l'eau (Rouimi et coll., 2005).

En ce qui concerne les protéines de lait, la différence de comportement entre les WPI et les NaCN dans le sirop de glucose reste limitée. Les caséinates induisent une augmentation plus importante de la viscosité et une diminution plus prononcée de la tension de surface. Dans les deux cas, les valeurs de σ_L restent cependant proches de celles mesurées pour 2% (p/v) des mêmes protéines dans l'eau, ce qui confirme la faible influence du sirop de glucose

sur les valeurs de σ_L . Les interactions entre le sirop et les protéines au sein de la matrice restent donc faibles pour les deux types de protéines. Ceci apparaît clairement en analysant les données sur la viscosité de la matrice : une augmentation de 2% (p/v) du poids sec du sirop de glucose (équation III.1) aurait mené à des valeurs de η bien plus élevées que l'addition de 2% (p/v) de protéines.

Tableau III.2 : Résumé de l'effet de l'ajout des agents de surface dans le sirop de glucose sur la viscosité de la matrice et la tension de surface.

	η (Pa.s)	σ_L (mN/m)
Sirop de glucose	1,00	70
0,25% gélatine	1,08	45
0,50% gélatine	1,15	45
2% T80	1,75	35
2% Na-caséinates	1,50	44
2% WPI	1,35	49
2% T80 + 2% WPI	1,60	33
0,25% gélatine + 2% WPI	1,45	48

Quand un mélange de 2% de WPI et 2% de T80 est ajouté dans le sirop de glucose de 1 Pa.s, la viscosité augmente jusqu'à 1,75 Pa.s, mais σ_L reste proche de la valeur obtenue en présence du T80 seul (tableau III.2). Ceci prouve que le T80 est capable de déplacer complètement les protéines sériques des interfaces gaz/liquide et d'imposer la valeur de tension de surface. Lorsque 0,25% de gélatine sont ajoutés à la place du T80 aux solutions de sirop contenant 2% de WPI, la viscosité augmente légèrement ($\eta = 1,45$ Pa.s) et la tension de surface reste quasiment inchangée (tableau III.2). Ceci prouve qu'à l'inverse du T80, la gélatine ne peut pas déplacer les protéines sériques des interfaces gaz/liquide et que la valeur de tension de surface est imposée par les WPI.

III.2.2) Foisonnement des milieux modèles contenant des agents de surface

Les solutions de sirop de glucose qui contiennent des agents de surface ont subi une série d'expériences de foisonnement en continu sur la colonne CF. Le but est de relier les modifications des propriétés notamment aux interfaces, aux conditions opératoires (N et G/L) et de quantifier leur influence sur les paramètres clé de foisonnement, surtout sur la fraction

volumique de gaz, le diamètre moyen et la distribution des tailles des bulles. Ensuite, il s'agit d'essayer de comparer les performances de chaque agent de surface afin de choisir celui qui joue le rôle le plus favorable pour la dispersion et surtout la stabilisation des interfaces gaz-liquide dans notre milieu modèle choisi à base de sirop de glucose.

III.2.2.1) Milieux modèles contenant un seul agent de surface

Les expériences de foisonnement du milieu modèle composé du sirop de glucose de 1 Pa.s et de la gélatine montrent que l'efficacité de foisonnement, et donc l'incorporation totale du gaz, n'atteint jamais 100%, quelles que soient les conditions opératoires (figure III.8).

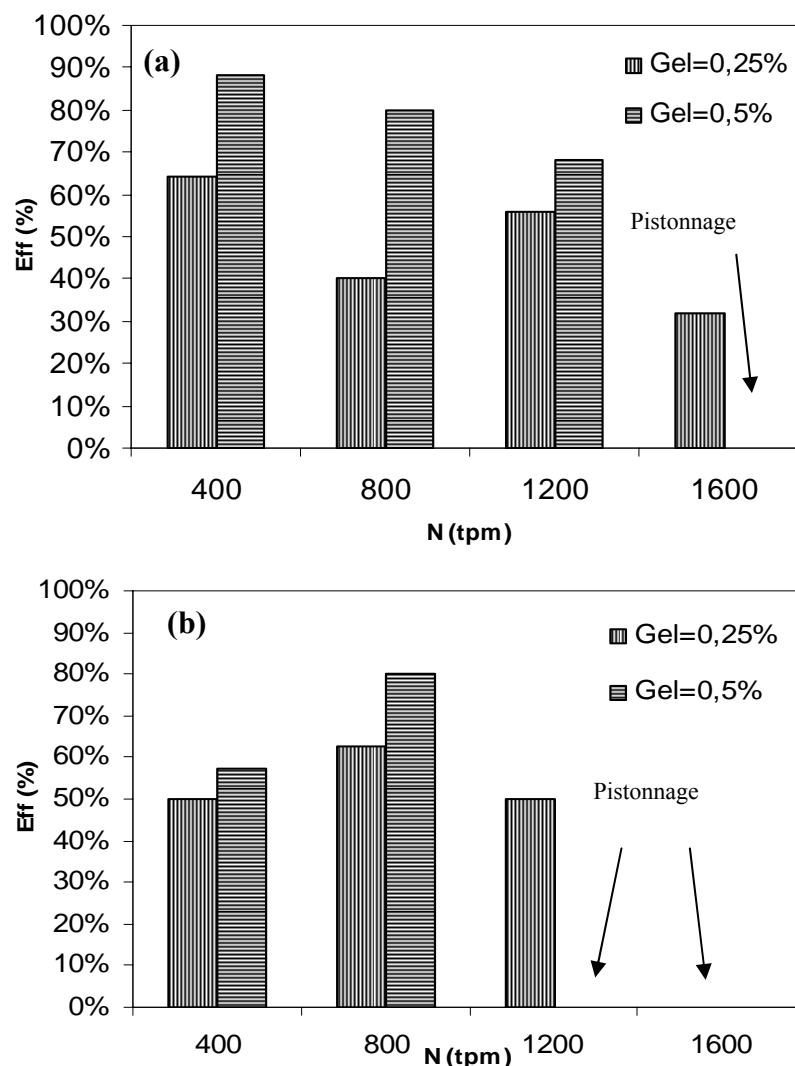


Figure III.8 : Evolution de l'efficacité de foisonnement dans les sirops de glucose contenant 0,25% et 0,50% de gélatine en fonction de N pour (a) G/L = 10/30 ; (b) G/L = 20/30.

De plus, l'efficacité diminue lorsque les valeurs de N et de G/L augmentent en raison du pistonnage. Ceci prouve que la coalescence s'accroît lorsque la vitesse d'agitation

augmente. L'augmentation de la teneur en gélatine n'améliore pas l'efficacité du foisonnement de manière significative (figure III.8). Quand Eff augmente pour une quantité plus importante de gélatine, ceci est principalement dû à une augmentation de d_{32} , plutôt qu'à l'augmentation du nombre de bulles au sein de la matrice. Ceci confirme que le foisonnement n'est pas limité par la teneur en protéines, mais probablement par le développement d'une membrane viscoélastique aux interfaces eau-air par ces mêmes protéines. Ce développement semble plus lent dans le cas la gélatine (Mackie et coll., 1998 ; Davis et Foegeding, 2004). Enfin, lorsque le rapport G/L est élevé, il semble que l'excès de gaz n'a que très peu d'influence sur le d_{32} .

Tableau III.3 : Résumé des valeurs des diamètres moyens et des largeurs des distributions des tailles de bulles obtenus dans le sirop de glucose de 1 Pa.s contenant de la gélatine.

	N	Gélatine 0,25%		Gélatine 0,50%	
	(tpm)	d_{32} (μm)	σ (μm)	d_{32} (μm)	σ (μm)
$G/L = 10/30$	400	60 ± 5	17	67 ± 7	19
	800	36 ± 3	8	41 ± 4	12
	1200	33 ± 3	8	33 ± 3	9
	1600	33 ± 3	9	38 ± 4	12
$G/L = 20/30$	400	75 ± 6	25	83 ± 9	27
	800	45 ± 3	12	54 ± 5	16
	1200	37 ± 3	10	Pistonnage important	
	1600	33 ± 3	8	Pistonnage important	

Quand la gélatine est remplacée par 2% (p/v) de T80, une incorporation totale de la phase gaz n'est jamais atteinte et le pistonnage est observé, indépendamment de la vitesse d'agitation et du rapport G/L dans la gamme des conditions opératoires étudiées. Ceci montre que les propriétés dynamiques interfaciales des agents moussants jouent un rôle bien plus fort sur le foisonnement que les propriétés d'équilibre, telles que la tension de surface. En effet, les petites molécules de tensioactifs comme le T80 présente une faible élasticité aux interfaces gaz-liquide (Rouimi et coll., 2005), bien que ce soient celles qui produisent les tensions de surface les plus faibles.

Lorsque 2% de NaCN sont ajoutés dans le sirop de glucose de 1 Pa.s, les résultats montrent que ce milieu modèle ne permet une incorporation totale de la phase gaz. La valeur maximale de Eff obtenue est de 70% à faible vitesse d'agitation ($N = 400$ tpm). L'efficacité de foisonnement diminue quand la vitesse d'agitation augmente jusqu'à l'apparition du

pistonnage à 1600 tpm. Néanmoins, le diamètre des bulles d_{32} est faible et reste voisin de 20 μm . De plus, ce diamètre est sensible à la vitesse d'agitation car il diminue lorsque N augmente.

Tableau III.4 : Evolution des diamètres des bulles dans la formulation à base de sirop de glucose 1 Pa.s contenant 2 % de T80 ou de NaCN en fonction des la vitesse d'agitation.

N	T80		NaCN	
(tpm)	d_{32} (μm)	σ	d_{32} (μm)	σ
400	46 ± 3	14	26 ± 2	7
800	50 ± 3	15	18 ± 1	5
1200	45 ± 3	13	16 ± 2	5
1600	30 ± 2	8	Pistonnage	

Enfin, en ce qui concerne les modèles contenant 2% (p/v) de WPI, les expériences confirment que les WPI permettent une incorporation totale de la phase gaz dans la gamme des débits de gaz étudiée (figure III.9). Un taux de foisonnement de 100% est atteint avec une efficacité de dispersion de gaz Eff d'environ 100% même pour $G/L = 30/30$. Cependant, la figure III.9 montre que Eff diminue lorsque G est de 30 mL/min et N est supérieure à 800 tpm. Ceci prouve que quand G et N sont élevés, les protéines ne peuvent pas complètement inhiber la coalescence, ce qui est en accord avec les résultats de Hu et coll. (2003). Inversement, l'augmentation de N a une influence positive quand G est faible (10 ou 20 mL/min), ce qui est en accord avec l'augmentation attendue des forces visqueuses. Les distributions des tailles des bulles sont toujours monomodales ; les valeurs d_{32} , toujours comprises entre 16 et 24 μm , sont bien inférieures à celles obtenues dans des solutions de sirop de glucose sans surfactants ou avec les surfactants tels que T80. Les distributions des tailles des bulles s'élargissent et le d_{32} augmente légèrement quand G augmente, comme cela est illustré par la figure III.10a. Cependant, quand l'effet de la coalescence devient significatif sur Eff ($G = 30$ mL/min, $N = 1600$ tpm), d_{32} diminue et devient très proche des valeurs obtenues pour $G = 10$ mL/min (figure III.10b) : apparemment, le foisonnement semble avoir lieu comme si le débit de gaz effectif était plus faible, alors que des poches de gaz sont bypass es.

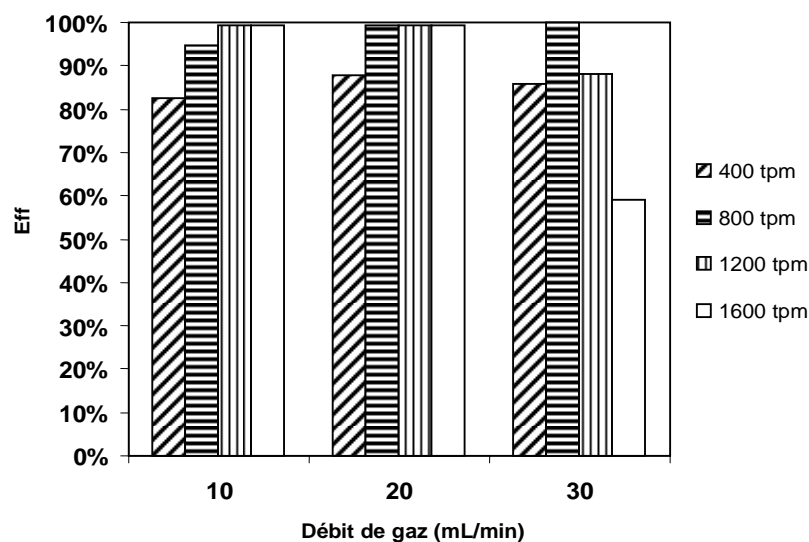


Figure III.9 : Evolution de l'efficacité de foisonnement en fonction de G/L et N pour un sirop de glucose de 1 Pa.s + 2% WPI.

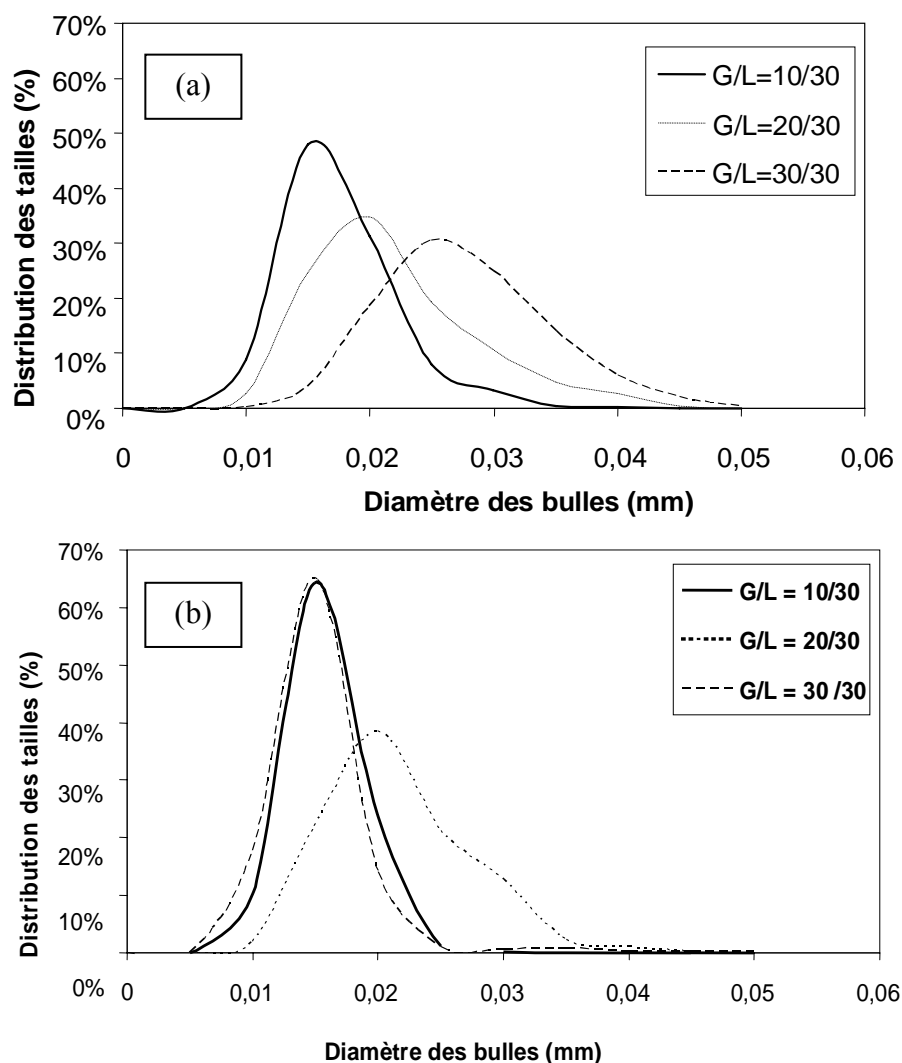


Figure III.10 : Evolution de la distribution des tailles de bulles en fonction de G/L dans un sirop de glucose de 1 Pa.s + 2% WPI pour : (a) N = 400 tpm ; (b) N = 1600 tpm.

Tableau III.5 : Evolution des diamètres moyens et des largeurs des distributions des tailles de bulles en fonction de la vitesse d'agitation et du rapport G/L.

N (tpm)	G/L = 10/30		G/L = 20/30		G/L = 30/30	
	d_{32} (μm)	σ (μm)	d_{32}	σ (μm)	d_{32}	σ (μm)
400	19 ± 1	5	24 ± 2	7	26 ± 2	6
800	20 ± 1	5	22 ± 2	6	15 ± 1	3
1200	17 ± 1	4	23 ± 2	6	13 ± 1	3
1600	16 ± 1	3	24 ± 2	6	16 ± 1	4

III.2.2.1) Milieux modèles contenant un mélange d'agent de surface

Il faut tout d'abord rappeler que le milieu modèle contenant 2% (p/v) de T80 ne permettait pas une incorporation et une stabilisation suffisante de la phase gaz. Cependant, l'ajout de WPI améliore la dispersion et l'efficacité de foisonnement atteint 80% à 400 tpm pour $G/L = 10/30$. Toutefois, cette efficacité chute nettement quand N augmente et le pistonnage apparaît pour des valeurs de N supérieures à 1200 tpm. Ceci prouve que la capacité stabilisante des protéines contre la coalescence est nettement réduite. Dans ce cas, les valeurs de We sont supérieures à 0,3. Ce résultat est en accord avec les données de Williams et coll. (1997). Ces auteurs ont montré que les gouttelettes stabilisées par les protéines sériques présentent des valeurs constantes et faibles de We_c en fonction du rapport des viscosités grâce à la formation d'un film fortement rigide, tandis que les films constitués par des agents tensioactifs ou des caséines sur des gouttelettes montrent une diminution classique de We_c en fonction du rapport des viscosités quand celui-ci est inférieur à 1. Avec les émulsifiants, la mobilité du film peut même présenter une résistance plus importante à la rupture et conduire à des valeurs We_c plus élevées que pour une solution exempte d'agent de surface en fonction de la nature de l'agent tensioactif (Janssen et coll., 1994 ; Williams et coll., 1997).

Tableau III.5 : Résultats du foisonnement des formulations de sirop de glucose de 1 Pa.s contenant un mélange d'agents tensioactifs en fonction de N et pour G/L = 10/30

	N (tpm)	Eff (%)	d_{32} (μm)	σ (μm)
Sirop de glucose + 2% WPI + 2% T80	400	82	44	13
	800	42	27	7
	1200	36	24	7
	1600	Pistonnage important		
Sirop de glucose + 2% WPI + 0,25% gélatine	400	96	16 ± 1	3
	800	100	12 ± 1	3
	1200	100	10 ± 1	2
	1600	96	13 ± 1	2

En ce qui concerne le mélange de WPI+gélatine, l'efficacité du foisonnement est toujours de 100%, ce qui reflète une incorporation totale de la phase gaz, indépendamment des conditions opératoires. La taille des bulles varie très légèrement en fonction de N, ce qui est attendu, mais les distributions des tailles sont plus uniformes avec des valeurs de d_{32} plus petites (10 à 15 μm) que celles obtenues dans des milieux modèles contenant uniquement des WPI. L'addition de la gélatine semble donc inhiber la coalescence des bulles quand les valeurs de N sont élevées en comparaison avec la figure III.10. De plus, We reste presque constant avec $We = 0,15 \pm 0,05$. Ce comportement pourrait être expliqué par l'adsorption coopérative des mélanges β -lactoglobuline/gélatine rapportée par Chen et Dickinson (1995), avec l'adsorption d'une deuxième couche constituée de gélatine qui protège la première couche de β -lactoglobuline. Contrairement au T80 qui va déplacer les WPI, la gélatine renforce les propriétés interfaciales des protéines sériques, rendant ainsi le réseau interfacial plus rigide. En conséquence, les mélanges de protéines sériques et de gélatine semblent être de très bons agents moussants pour l'opération de foisonnement en continu en régime laminaire car ils présentent des valeurs de We_c constantes, mais aussi inférieures à celles des protéines sériques seules et ceci sur une large gamme du rapport de viscosités.

En conclusion, les protéines sériques semblent être l'agent de surface le mieux adaptée pour stabiliser les interfaces gaz liquide lors de la dispersion de gaz dans le sirop de glucose. Ainsi, à partir de cette section, notre milieu modèle sera constitué de sirop de glucose à 1 Pa.s et contiendra 2% de WPI. Ce modèle nous permettra dans un premier temps, d'étudier l'influence des propriétés rhéologiques (viscosité et élasticité) de la formulation sur le foisonnement en continu des mousses humides. Dans un deuxième temps, il nous permettra

de nous intéresser aux interactions entre les agents de surface et les autres ingrédients, notamment les polysaccharides qui sont souvent utilisés pour jouer un rôle de stabilisant au sein de la phase continue. Enfin, l'effet de la présence de particules solides sera également étudié à partir de ce même milieu modèle.

III.3) Effet de la viscosité de la matrice sur le foisonnement en continu

Avant d'aborder l'influence de l'ajout d'autres ingrédients (polyacrylamide, polysaccharides) dans notre milieu modèle et de leurs interactions, notamment avec les agents de surface, nous allons étudier dans cette section l'influence de la viscosité de la formulation, sur le foisonnement en continu. Pour cette étude, la viscosité de la matrice sans WPI est tout d'abord ajustée grâce à la variation de la quantité de sirop de glucose déshydraté dans la gamme de 1 à 2 Pa.s à l'aide de l'équation III.1. Ensuite, l'effet des 2% (p/v) de WPI sur la viscosité a été étudié. Les détails sur la définition des matrices et sur leurs viscosités respectives sont illustrés par la figure III.11. Celle-ci montre que toutes les formulations présentent un comportement newtonien.

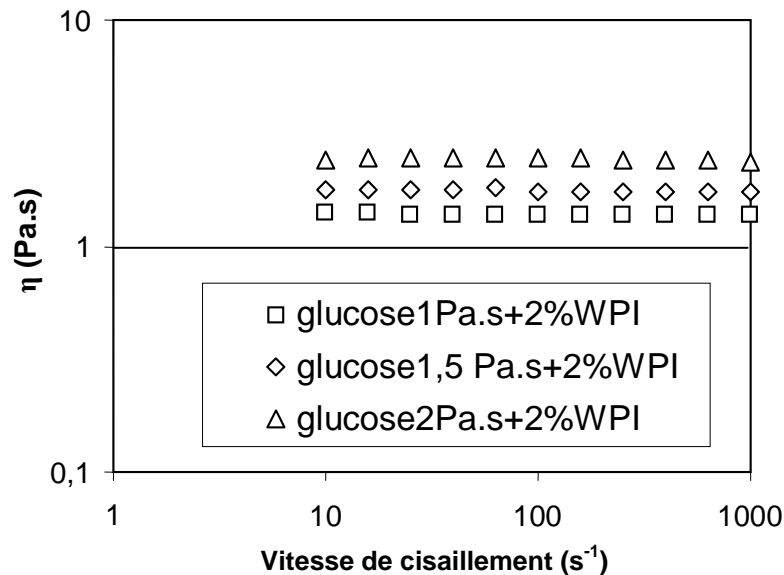


Figure III.11 : Evolution de la viscosité du milieu modèle en fonction de la quantité de sirop de glucose déshydraté et en fonction de la vitesse de cisaillement.

III.3.1) Effet de la viscosité de la matrice sur l'incorporation de la phase gaz

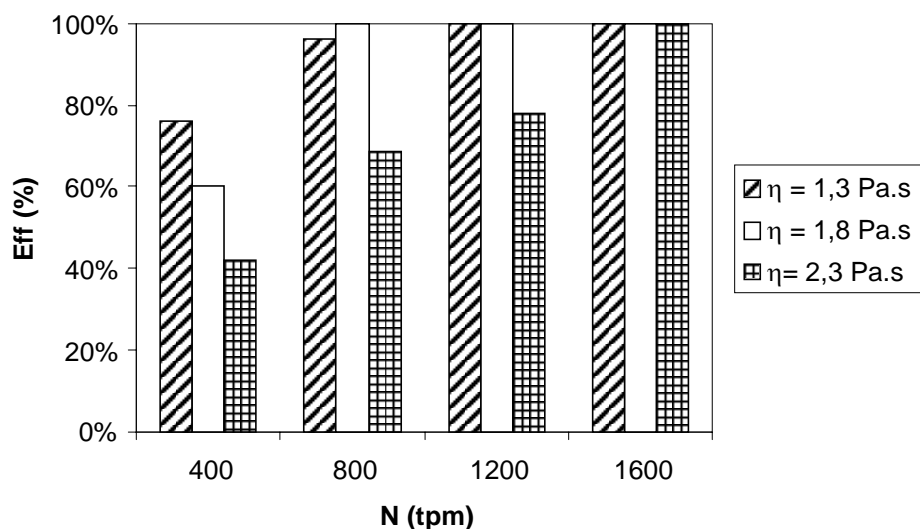


Figure III.12 : Evolution de l'efficacité du foisonnement en fonction de la vitesse d'agitation et de la viscosité de la phase continue η .

Les résultats expérimentaux obtenus sur la colonne de foisonnement montrent que l'efficacité de foisonnement et donc l'incorporation du gaz est très sensible à la viscosité de la phase continue, même pour une valeur faible du rapport $G/L = 10/30$ (figure III.12). La figure III.12 met en évidence le fait que dans le domaine étudié, la dispersion du gaz est favorisée par les vitesses d'agitation élevées et des valeurs de η les plus faibles sur la gamme étudiée.

III.3.2) Effet de la viscosité de la matrice sur le diamètre et la distribution des tailles de bulles

L'évolution du diamètre de Sauter des bulles est reportée sur le tableau III.6. Tout d'abord, il faut remarquer que les bulles sont relativement de petite taille, même pour un produit foisonné, comprises entre 10 et 20 μm . De plus, les diamètres des bulles et les largeurs des distributions varient très peu en fonction de la vitesse d'agitation, comme précédemment. En revanche, d_{32} diminue lorsque la viscosité de la matrice augmente (tableau III.4 et III.6).

Tableau III.6 : Evolution de d_{32} et des largeurs des distributions en fonction de la vitesse d'agitation et de la viscosité de la phase continue.

	N (tpm)	d_{32} (μm)	σ (μm)
$\eta = 1,8 \text{ Pa.s}$	400	13 ± 1	3
	800	15 ± 1	3
	1200	15 ± 1	4
	1600	15 ± 1	3
$\eta = 2,3 \text{ Pa.s}$	400	12 ± 1	3
	800	13 ± 1	3
	1200	12 ± 1	3
	1600	14 ± 1	3

Les valeurs de We sont plus faibles que celles de Williams et coll. (1997) obtenues pour une gouttelette stabilisée par des protéines sériques en cisaillement simple, ce qui montre que l'agitation dans la colonne induit des variations locales du type d'écoulement qui sont plus efficaces qu'un cisaillement simple. Toutefois, étant donné que l'incorporation totale du gaz n'est pas toujours atteinte, notamment pour la viscosité élevée, les valeurs de Weber peuvent devenir plus élevées (figure III.14). Pour $\text{Eff}=100\%$, le nombre de Weber reste indépendant des rapports des viscosités et de la vitesse d'agitation. Néanmoins, cela ne permet pas d'expliquer la raison pour laquelle l'incorporation totale du gaz est de plus en plus difficile à atteindre lorsque la viscosité de la matrice augmente. En effet, on assiste à deux phénomènes contradictoires lors que la viscosité de la matrice augmente : la taille des bulles diminue alors que nous avons de plus en plus du mal à incorporer la totalité de la phase gaz. Ceci pourrait être le résultat d'une accélération de la coalescence, ce qui semble contradictoire avec l'augmentation de la viscosité qui doit ralentir le drainage du film interfacial entre deux bulles en collision. Toutefois, le fait qu'il faille agiter plus pour disperser le gaz lorsque η augmente suggère une autre explication. En effet, les interfaces dans ces milieux modèles sont stabilisées par les protéines sériques dont la couverture augmente pendant la dispersion et qui doivent diffuser jusqu'aux interfaces. L'augmentation de la viscosité semble retarder cette stabilisation parce qu'elle réduit la mobilité des protéines ; cet effet est en partie compensé par l'augmentation de la vitesse d'agitation.

En conclusion, il existe probablement un compromis optimal entre η et N qui permet d'obtenir des tailles de bulles faibles et une incorporation totale de la phase gaz. Dans la

colonne de foisonnement et dans les conditions opératoires accessibles, la valeur optimale de η se situe autour de 1,5 Pa.s pour les matrices contenant 2% de WPI.

III.4) Effet de l'élasticité de la phase continue sur le foisonnement en continu

III.4.1) Effet de l'addition du PAA sur les propriétés de la matrice

Tout d'abord, l'effet de l'addition du PAA a été étudié dans les matrices sans agent de surface ; ces milieux seront employés comme référence. L'étude porte sur des ajouts compris entre 0,01% et 0,05% (p/v) de polyacrylamide dans la solution de sirop de glucose à 1 Pa.s. Les mesures rhéologiques montrent que ces deux solutions de PAA se comportent comme un fluide de Boger avec, respectivement, $\eta = 1,1$ Pa.s et $\eta = 2,1$ (entre 10 et 10^3 s⁻¹) et qu'elles présentent une force normale mesurable. La tension de surface du sirop n'est pas significativement modifiée suite à l'ajout du PAA. Dans la gamme des vitesses de cisaillement qui nous intéresse pour le foisonnement, 10^2 - 10^3 s⁻¹, le nombre de Weissenberg Wi reste à peu près constant pour les deux solutions, mais il augmente de $2 \pm 0,5$ à 8 ± 1 quand la concentration en PAA passe de 0,01% à 0,05%.

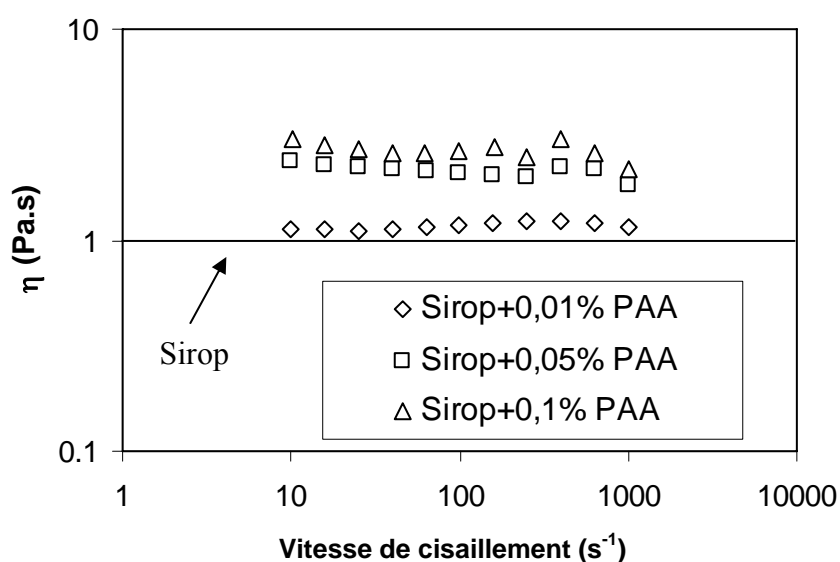


Figure III.13 : Effet de l'addition du PAA sur les propriétés rhéologiques du sirop de glucose (1 Pa.s).

Considérons maintenant l'addition de PAA dans des matrices contenant 2% de WPI ou de T80. L'addition de 0,01% de PAA dans le milieu modèle induit un faible comportement viscoélastique sous cisaillement avec un nombre adimensionnel Wi proche de 0,11. Quand 0,05% de PAA est ajouté, la courbe d'écoulement reste newtonienne et la viscosité du milieu modèle double puisque $\eta \approx 2,0$ Pa.s (figure III.13). De plus, l'élasticité de la matrice est significativement augmentée avec $Wi = 10$. Pour 0,1% de PAA ajouté dans la matrice, la viscosité η augmente jusqu'à 2,5 Pa.s et le comportement demeure newtonien dans la gamme de la vitesse de cisaillement qui nous intéresse pour l'opération de foisonnement (figure III.13). On note qu'au delà de 0,1% de PAA, l'addition du PAA dans le milieu modèle induit une augmentation plus lente des valeurs de Wi , alors que Wi passe seulement de 10 à 13 sans WPI. Dans la gamme de 0,01 à 0,1% de PAA, la viscosité de la matrice peut être modélisée par une loi puissance en fonction de la teneur en PAA w_{PAA} exprimé en % (p/v) :

$$\eta(w_{PAA}) = 5,2 \cdot (w_{PAA})^{0,32} \quad (R^2 = 0,9999) \quad (III.2)$$

Quand le PAA est ajouté en présence de 2% d'agent de surface (WPI ou T80) dans le sirop de glucose de 1 Pa.s, l'addition de 0,01% de PAA ne modifie pas de manière significative le comportement newtonien de la matrice. Pour les modèles contenant 2% de WPI, η vaut 1,3 Pa.s et augmente jusqu'à 1,5 Pa.s suite à l'addition de 0,01% PAA, alors que pour les modèles contenant 2% de T80, η est égal à 1,4 Pa.s et augmente jusqu'à 1,5 Pa.s (figure III.14).

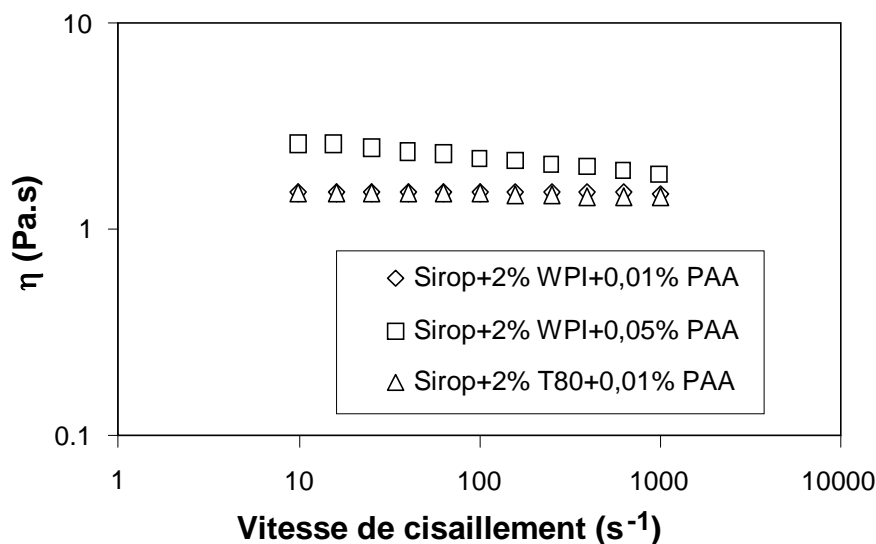


Figure III.14 : Effet de l'ajout du PAA sur les propriétés rhéologiques du sirop de glucose contenant 2% de WPI ou de T80.

L'ajout du PAA confère un comportement viscoélastique dans les deux milieux modèles avec des valeurs de Wi autour de 0,25, ce qui est légèrement plus haut que le sirop de glucose avec 0,01% PAA et sans agent de surface. De plus, l'addition de 0,05% PAA dans le sirop de glucose en présence de 2% de WPI augmente la viscosité jusqu'à 2,0 Pa.s (figure III.14). Cette valeur est proche de celle obtenue pour le sirop de glucose avec 0,05% PAA et sans WPI, mais le milieu modèle contenant des WPI montre une élasticité de matrice plus faible, $Wi = 2$, au lieu de $Wi = 10$. Il semble que la présence des WPI dans la solution de sirop de glucose contenant 0,05% de PAA diminue nettement l'élasticité de la matrice, probablement parce que les protéines (qui sont des biopolymères amphotères) empêchent les enchevêtrements de polymères des macromolécules non ioniques de polyacrylamide.

De plus, la figure III.14 montre que le milieu modèle avec 0,05% PAA et 2% WPI présente un comportement légèrement rhéofluidifiant. Cette tendance s'accroît lorsque la teneur en PAA augmente. Les données expérimentales prouvent qu'un comportement newtonien ne peut pas être maintenu pour une quantité de PAA supérieure à 0,05% pour le milieu contenant 2% WPI et supérieure à 0,01% pour le milieu contenant le T80.

En conclusion, l'addition de PAA en présence d'agents de surface est limitée à une petite gamme de valeurs de Wi pour étudier l'influence de l'élasticité de la matrice sur l'opération de foisonnement, indépendamment de la pseudoplasticité. Les propriétés des modèles varient donc entre un comportement faiblement viscoélastique ($Wi \approx 0,1$) au comportement modérément viscoélastique ($Wi \approx 1$). Cependant, cette gamme d'élasticité pour la matrice correspond typiquement au domaine des produits alimentaires.

Pour les fluides qui remplissent la condition d'une viscosité constante en fonction de la vitesse de cisaillement, les mesures en mode dynamique montrent que G'' est toujours supérieur à G' et qu'un comportement visqueux prédomine toujours à faible déformation, même jusqu'à 10 Hz. Pour les fluides viscoélastiques, les valeurs de $\tan(\delta)$ sont toujours comprises entre 3 et 10. Ceci est en accord avec les valeurs N_1 qui sont habituellement mesurables au-dessus de 10 s^{-1} et même, dans certains cas au-dessus de 100 s^{-1} . En conséquence, l'influence de l'élasticité devrait apparaître seulement aux déformations et aux fréquences élevées ou aux vitesses de cisaillement élevées, ce qui correspond typiquement aux conditions de l'opération de foisonnement. En dépit de leur simplicité apparente par rapport aux milieux alimentaires réels, les milieux modèles « élastiques » n'ont pas toujours permis de vérifier la règle de Cox-Merz qui stipule que $\eta^*(2\pi\omega) = \eta(\dot{\gamma})$ (figure III.15). Ainsi, η^* est souvent supérieure à η , ce qui démontre la complexité des interactions entre les ingrédients.

De plus, la figure III.15 montre qu'à faible vitesse de cisaillement, G'' peut quasiment être confondu avec τ et que N_1 tend vers $2G'$ quand la vitesse de cisaillement tend vers 0, bien que les valeurs de G' et N_1 soient souvent à la limite de la sensibilité des méthodes de mesure.

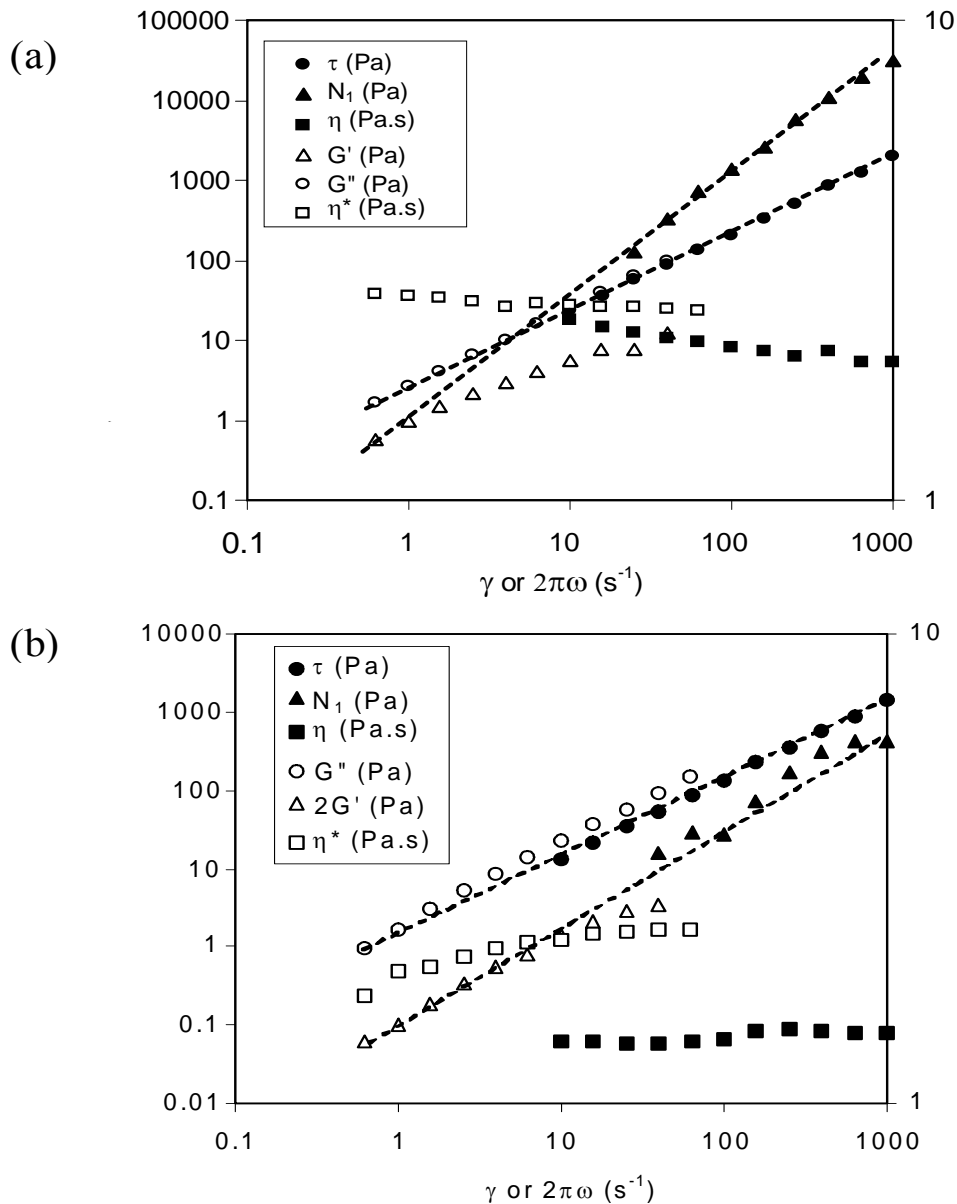


Figure III.15 : Comparaison entre les mesures en mode dynamique (G' , G'' et η^*) et les mesures en mode d'écoulement (τ , N_1 et η) pour le sirop de glucose de 1 Pa.s contenant 0,05% de PAA (a) et 2% WPI avec 0,01% PAA (b).

Tandis que la tension de surface du sirop et des mélanges de glucose contenant des WPI et du T80 sont déjà rapportés dans les sections précédentes, l'addition du PAA semble modifier seulement faiblement σ_L . En première approximation, les valeurs de σ_L des mélanges avec et sans PAA seront donc confondues dans ce travail. Enfin, les valeurs de σ_L et

de η pour toutes les formulations utilisées dans ce travail et qui maintiennent un comportement presque newtonien dans la gamme de la vitesse de cisaillement qui nous intéresse pendant l'opération de foisonnement sont récapitulées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Les valeurs de η , σ_L et Wi pour les milieux modèles utilisés dans ce travail.

Sirop de glucose 1 Pa.s	η (Pa.s)	σ_L (N/m)	Wi
+ 0,01% PAA	1,20	68	0,11
+ 0,05 % PAA	2,00	68	10,0
+ 0,1% PAA	2,50	64	13,0
+ 2% WPI + 0,01% PAA	1,50	49	0,25
+ 2% WPI + 0,05% PAA	2,10	49	2,00
+ 2% T80 + 0,01% PAA	1,55	35	0,25

III.4.2) Effet de l'élasticité de la matrice sur l'efficacité du foisonnement

Les expériences de dispersion de gaz montrent que des mousses stables avec 50% d'efficacité de foisonnement peuvent être obtenues avec le sirop contenant 0,01% PAA à faible vitesse d'agitation, ce qui est bien supérieur à ce qui est obtenu dans un sirop seul sans PAA. Cependant, cette amélioration de la dispersion est principalement due à la présence de bulles bien plus grosses. En effet, les diamètres moyens des bulles sont bien plus grands que dans des solutions de sirop de glucose de viscosité semblable (figures III.16a et III.16b).

L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise le pistonnage, particulièrement pour des valeurs de N supérieures à 1200 tpm. En effet, l'élasticité de la matrice est connue pour augmenter la déformation de la bulle (Mighri et coll., 1998), empêcher la coalescence des bulles (de Kee et coll., 1990), mais également pour retarder la rupture des phases dispersées ayant une viscosité faible (Mighri et coll., 1998). Ceci signifie que We_c devrait augmenter avec l'élasticité de matrice. Les données expérimentales avec $Wi=2$ peuvent donc être expliquées par l'augmentation de d_{32} due à la diminution de la rupture couplée à l'inhibition de la coalescence, ce qui ralentit la formation de poches de gaz à des faibles valeurs de N . Ces effets diminuent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, comme le montre la figure III.17, induisant la formation de bulles plus petites et la diminution de l'efficacité de dispersion de gaz.

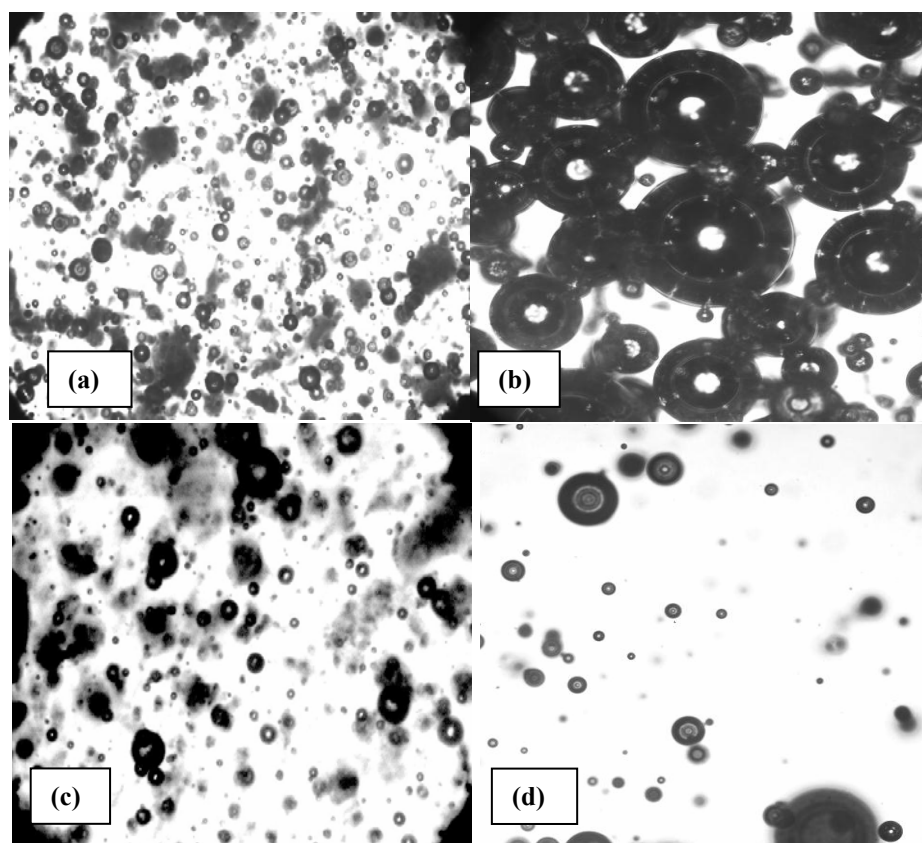


Figure III.16 : Images de bulles dans les meilleures conditions de dispersion de gaz : (a) sirop de glucose 1 Pa.s ; (b) sirop de glucose 1 Pa.s + 0,01% PAA ; (c) sirop de glucose 2 Pa.s ; (d) sirop de glucose 1 Pa.s + 0,05% PAA.

Ces résultats sont qualitativement confirmés pour le sirop contenant 0,05% de PAA pour laquelle $Wi \approx 8$ en comparaison avec un sirop de glucose purement visqueux pour lequel $\eta = 2$ Pa.s : la taille des bulles augmente avec Wi , mais le nombre de bulles diminue à cause de la viscosité du milieu (figures III.16c et III.16d). En conclusion, l'élasticité de la matrice exerce un effet majeur sur la dispersion de gaz. Elle correspond à un paramètre supplémentaire qui contribue à l'augmentation de We_c , ce qui est conforme les données expérimentales obtenues sur une gouttelette seule.

A partir des résultats précédents, il semble donc intéressant d'essayer d'augmenter la capacité foisonnante des formulations contenant 2 % de protéines sériques en modifiant la rhéologie de la matrice et en particulier son élasticité. L'addition de 0,01% PAA dans ce milieu modèle ne change pas la valeur de la tension de surface, mais augmente légèrement la viscosité ($\eta = 1,5$ Pa.s) par rapport aux solutions de protéines sériques. L'élasticité de cette formulation est cependant inférieure à celle des solutions de PAA sans WPI ($Wi \approx 0,5$ dans la gamme de vitesse de cisaillement étudiée). Les essais de dispersion de gaz ont toujours abouti

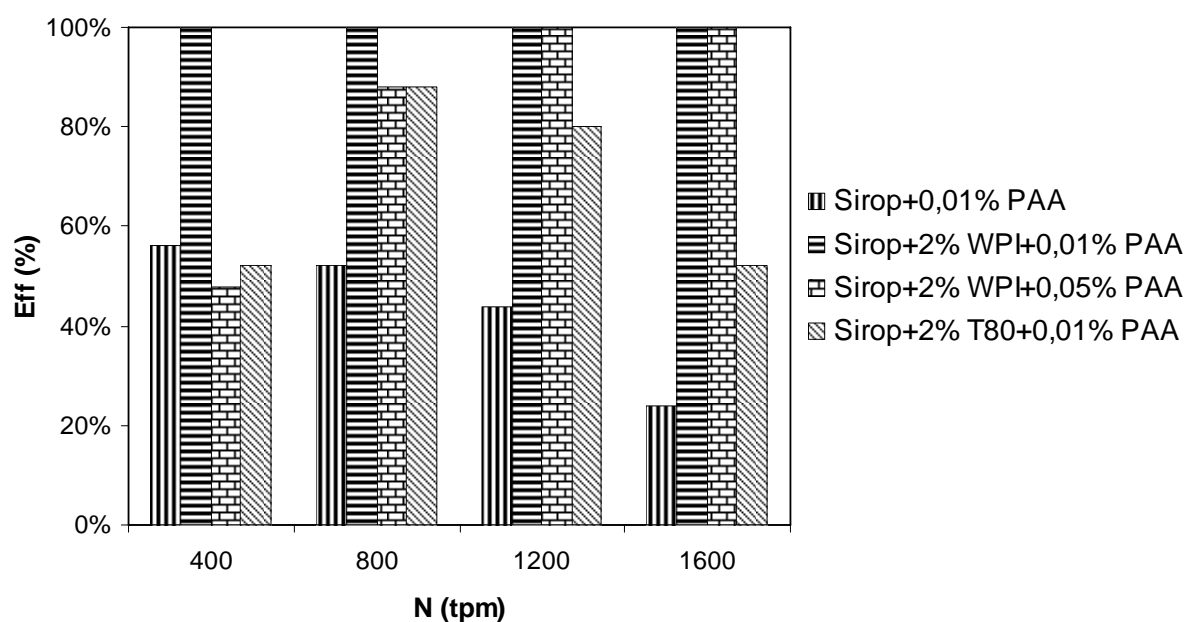
à une incorporation totale de la phase gaz, indépendamment de N et de G/L. Par conséquent, le PAA semble bien inhiber la coalescence par rapport à la figure III.16a. Néanmoins, les valeurs de d_{32} sont plus grandes avec les solutions contenant le PAA, mais ces diamètres diminuent cependant lorsque N augmente pour G/L = 10/30 (tableau III.8). Quand G/L = 20/30, les bulles sont encore plus petites avec une distribution encore plus homogène et les diamètres restent quasiment indépendants de N (figure III.8). Ce comportement inattendu pourrait être expliqué comme suit : Wec est légèrement influencé par N pour les deux rapports de débits G/L, mais il est divisé par deux et passe de $0,30 \pm 0,05$ pour G/L = 10/30 à $0,15 \pm 0,03$ pour G/L = 20/30. Ceci montre que le PAA influence les interactions entre les bulles, probablement à cause des phénomènes de déformation des bulles qui accentuent les effets de l'élasticité. Cela devrait favoriser simultanément la rupture et la coalescence, mais la coalescence est inhibée par l'action double des protéines sériques et l'élasticité de la matrice alors que la rupture est uniquement favorisée par les protéines sériques (Williams et coll., 1997). En conséquence, l'augmentation de G augmente probablement les forces interfaciales exercées par la dispersion sur une bulle, ce qui favorise particulièrement la rupture.

Les résultats expérimentaux sur l'opération de foisonnement en continu peuvent être interprétés de deux manières : d'abord, en prenant en compte l'effet des ingrédients ; puis, en expliquant l'évolution des propriétés physico-chimiques. Dans le sirop de glucose de 1 Pa.s sans WPI, l'addition de 0,01% PAA améliore de manière significative l'efficacité du foisonnement Eff car la dispersion du gaz est négligeable sans PAA. Pour les modèles contenant 0,01% PAA, Eff est d'environ 56% pour 400 tpm et G/L = 10/30 avec une stabilité de plusieurs heures, mais Eff diminue quand G/L et/ou N augmentent (figure III.17).

Quand la teneur en PAA est augmentée jusqu'à 0,05%, Eff chute, même si la dispersion de gaz semble qualitativement plus facile que dans les milieux sans PAA. Pour 0,1% PAA, seule une très faible fraction de la phase gaz est dispersée et on peut observer de grandes poches de gaz à la sortie de la colonne. La figure III.18 confirme qualitativement ces tendances en comparant les images des bulles pour les trois cas décrits ci-dessus. Il est cependant difficile de conclure si cet effet est dû à l'augmentation de la viscosité η ou au développement d'un comportement viscoélastique.

Tableau III.8 : Evolution de d_{32} en fonction de G/L et de la vitesse d'agitation N pour les milieux modèles contenant du PAA.

Sirop de glucose 1 Pa.s	N (tpm)	G/L (mL/min)	d_{32} (μm)	σ (μm)
+ 2% WPI + 0,01% PAA	400	10/30	35	9
	800		32	8
	1200		23	6
	1600		18	3
	400	20/30	18	3
	800		15	2
	1200		15	2
	1600		15	2
	400	30/30	21	5
	800		18	3
	1200		16	2
	1600		15	2
+ 2% WPI + 0,05% PAA	400	10/30	32	8
	800		24	7
	1200		20	4
	1600		20	4

**Figure III.19 :** Evolution de l'efficacité du foisonnement en fonction de N pour G/L = 10/30.

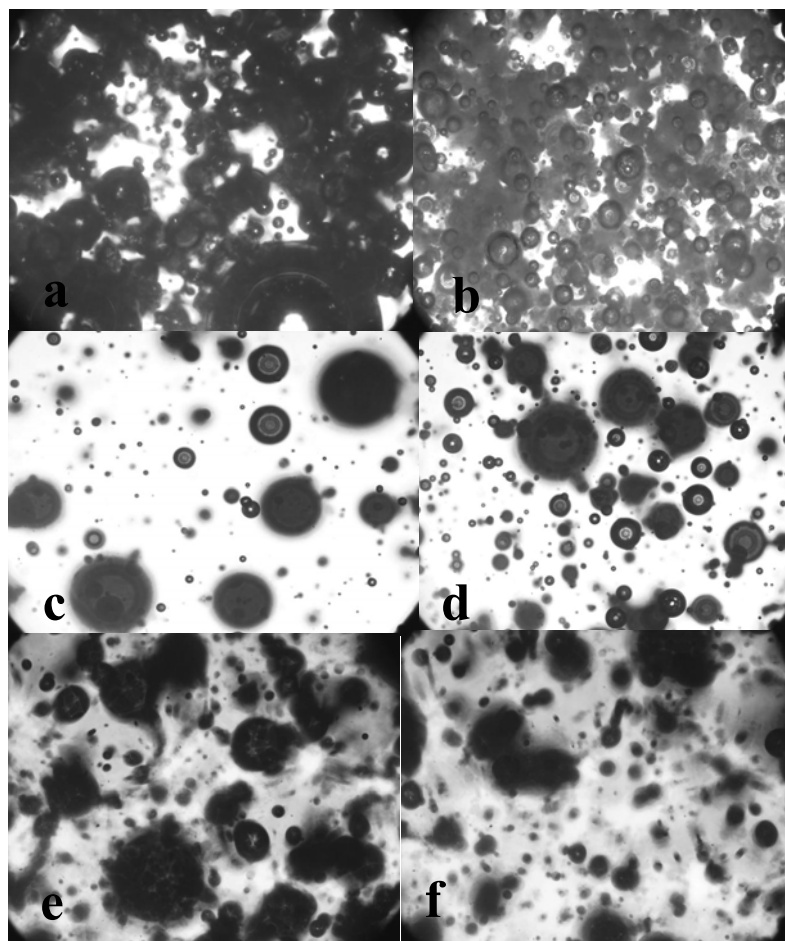


Figure III.18 : Images de la dispersion de la phase gaz dans le sirop de glucose de 1 Pa.s pour $G/L = 10/30$ en présence de 0,01% PAA : (a) $N = 800$ tpm, (b) $N = 1200$ tpm ; en présence de 0,05% PAA : (c) $N = 800$ tpm, (d) $N = 1200$; et en présence de 0,1% PAA : (e) $N = 800$ tpm, (f) $N = 1200$ tpm.

Lors des expériences réalisées avec les mélanges de sirop de glucose et T80, nous avons montré que la capacité foisonnante élevée du T80 dans l'eau disparaît quand celui-ci est mélangé au sirop de glucose de 1 Pa.s pour $G/L = 10/30$, malgré la faible valeur de tension de surface reportée dans le tableau III.7. Des résultats complémentaires obtenus avec d'autres valeurs de G/L et de N confirment ce résultat qui pourrait être attribué à l'influence de la viscosité. Dans ce cas, l'addition supplémentaire de 0,01% de PAA ne permet pas une dispersion totale de la phase gaz, mais les valeurs de Eff sont tout de même mesurables pour $G/L = 10/30$ et $G/L=20/30$ (figure III.17) : Eff atteint même 88% pour $G/L = 10/30$ et $N = 800$ tpm. Ceci semble indiquer que l'élasticité de la matrice contribue à améliorer l'opération de foisonnement, même si Eff diminue quand G/L augmente.

Quand le T80 est remplacé par 2% de WPI avec une élasticité de surface élevée, nous avons montré dans les sections précédentes que l'incorporation totale du gaz pourrait être

obtenue avec des mousses très stables, excepté pour une seule situation : pour des vitesses d'agitation élevées et $G/L = 30/30$, probablement parce que des valeurs élevées de G/L et de N augmentent simultanément la fréquence de collision des bulles et donc de la probabilité de coalescence des bulles. Le foisonnement des mélanges à base de sirop de glucose de viscosités plus grandes (jusqu'à 2 Pa.s) montre que Eff est également limitée pour des viscosités élevées et des vitesses d'agitation faibles (figure III.17). Ceci confirme le rôle négatif d'une viscosité de matrice élevée sur le foisonnement. Un tel résultat provient tout d'abord du fait que quand le rapport des viscosités (c.-à-d. le rapport de la viscosité des phases dispersées et continues) augmente, la rupture de la bulle est connue pour devenir plus difficile dans un écoulement en cisaillement simple (Grace, 1982 ; Walstra, 2003). Cet effet peut être en partie réduit par une augmentation des forces visqueuses responsables de la dispersion du gaz quand la vitesse d'agitation augmente. Ceci indique que l'augmentation de la viscosité de la matrice joue un rôle négatif sur la formation de la mousse à conditions opératoires constantes. Cependant, quand 0,01% PAA est ajouté dans le sirop de glucose de 1 Pa.s en présence de 2% WPI, l'incorporation totale du gaz peut être atteinte, indépendamment de N et de G/L jusqu'à 30/30 (figure III.17). Quand la quantité de PAA augmente jusqu'à 0,05%, l'incorporation totale devient cependant plus difficile et ne peut pas être atteinte quand N est inférieure à 1200 tpm. Ceci semble proche de l'effet de la viscosité rapporté ci-dessus pour le sirop de glucose de 2 Pa.s avec 2% WPI (figure III.12).

En conclusion, les résultats expérimentaux indiquent que l'élasticité de la matrice favorise le foisonnement quand la coalescence est l'étape limitante de l'opération, mais que l'élasticité ne compense pas l'effet négatif d'une viscosité élevée sur la dispersion du gaz. En conséquence, l'élasticité de la matrice semble agir principalement sur la stabilisation des bulles, plutôt que sur leur formation.

Afin de mieux comprendre les influences respectives de la viscosité et de l'élasticité de la matrice, les milieux modèles ont été modifiés afin d'obtenir des mélanges de viscosités semblables caractérisés par des valeurs différentes de l'élasticité. Par exemple, le sirop de glucose de 2 Pa.s avec 2% WPI a une viscosité proche de celle du sirop de glucose de 1 Pa.s contenant 2% WPI et 0,05% PAA ; le premier ne présente pas de comportement élastique, alors que $Wi \approx 2$ pour le second. Dans tous les cas, les données expérimentales démontrent que Eff (figure III.17) est toujours plus élevé dans la matrice viscoélastique que dans la matrice non élastique, avec toujours une stabilité à long terme de presque trois jours. Ceci confirme que l'élasticité de la matrice semble jouer un rôle stabilisant aux interfaces, ce qui empêche la coalescence et renforce l'élasticité interfaciale fournie par exemple par les WPI.

En effet, l'opération de foisonnement appliquée à des modèles à base du sirop de glucose de 1 Pa.s avec 0,01% PAA et soit du T80, soit des WPI, présente également des performances sensiblement différentes, bien que ces modèles aient les mêmes valeurs de W_i et de η . En conséquence, on peut conclure que les principaux paramètres physico-chimiques qui contrôlent le succès de l'opération de foisonnement sont :

- La viscosité de la matrice qui ne doit pas dépasser une certaine valeur pour permettre une bonne efficacité de dispersion du gaz ;
- L'élasticité interfaciale qui favorise la stabilisation de la mousse ;
- L'élasticité de la matrice qui augmente la stabilité des interfaces.

III.4.3) Effet de l'élasticité de la matrice sur la taille et la distribution des tailles de bulles

L'influence de l'élasticité et de la viscosité de matrice sur la distribution des tailles des bulles et le diamètre moyen d_{32} est étudiée en utilisant des formulations contenant des WPI parce que ce sont les seules qui ont permis d'obtenir une dispersion totale de la phase gaz ($\varepsilon = \varepsilon_{\max}$). Pour ces milieux modèles, les bulles sont toujours sphériques et la distribution des tailles des bulles monomodale. Précédemment, les expériences de foisonnement réalisées avec un sirop de glucose de 1 Pa.s contenant 2% WPI et de comportement non-élastique ont conduit à des valeurs de d_{32} autour de $18 \pm 1 \mu\text{m}$, indépendamment de la vitesse d'agitation pour $G/L = 10/30$. Pour $G/L = 20/30$, d_{32} augmentait jusqu'à $23 \pm 1 \mu\text{m}$, mais l'influence de la vitesse d'agitation demeurait aussi faible que pour $G/L = 10/30$. Pour $G/L=30/30$, d_{32} variait en fonction de la vitesse d'agitation, mais ce résultat venait principalement du fait que l'incorporation totale du gaz était réalisée uniquement à faible vitesse d'agitation. Par conséquent, d_{32} pouvait être soit plus grand à faible N ($d_{32} \approx 30 \mu\text{m}$), soit plus faible à N élevée ($d_{32} \approx 15 \mu\text{m}$) que pour $G/L = 20/30$. Dans les sections précédentes, il a également été montré qu'une viscosité de matrice élevée réduit la fraction volumique de gaz que nous pouvons disperser, mais permet aussi d'obtenir des bulles de diamètre plus petit.

Quand le PAA est ajouté dans les milieux modèles contenant des WPI, l'évolution des diamètres des bulles diffère significativement des tendances observées précédemment. En présence de 0,01% de PAA, une influence significative de la vitesse d'agitation est observée : d_{32} diminue de $35 \mu\text{m}$ à $18 \mu\text{m}$ quand N passe de 400 à 1600 tpm (tableau III.8). Dans le même temps, les distributions des tailles des bulles deviennent plus étroites, comme illustré

par la figure III.19, ce qui confère un aspect plus homogène à la phase gaz dispersée dans la mousse.

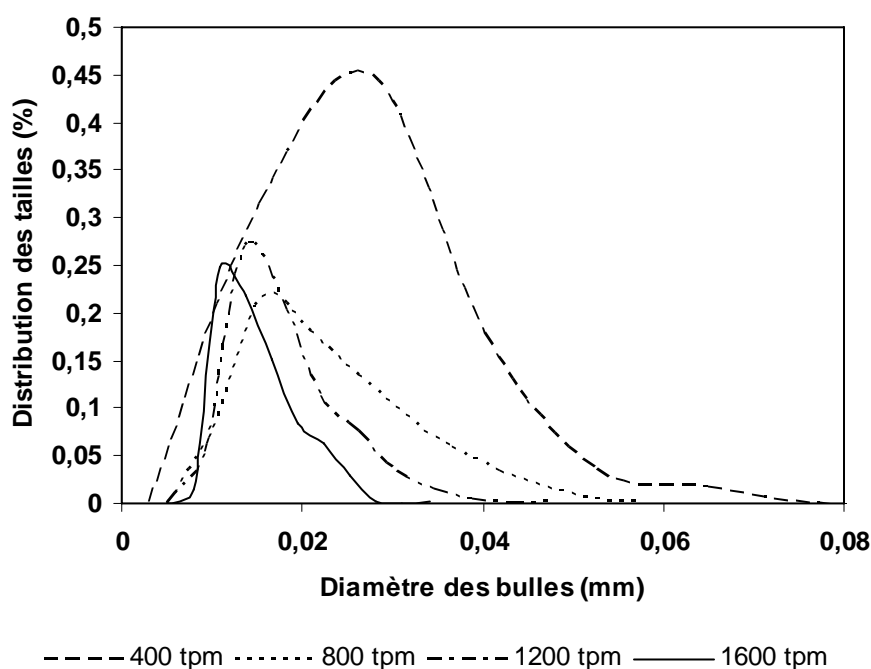


Figure III.19 : Distributions de tailles des bulles dans le sirop de glucose contenant un mélange de 2% WPI et 0,01% PAA en fonction de la vitesse d'agitation pour $G/L = 10/30$.

Pour un rapport de G/L égal à 20/30, d_{32} diminue et passe à 15 μm à 800 tpm, mais une augmentation plus importante de la vitesse d'agitation ne permet ni la réduction des diamètres des bulles, ni la diminution des largeurs des distributions des tailles des bulles (figure III.20). Enfin, pour G/L égal à 30/30, ce qui permet d'obtenir une fraction volumique de gaz de 50%, les diamètres moyens des bulles augmentent légèrement jusqu'à 21 μm à 400 tpm en comparaison avec les résultats obtenus pour $G/L = 20/30$, mais ils restent néanmoins inférieurs aux d_{32} obtenus pour $G/L = 10/30$ (tableau III.8).

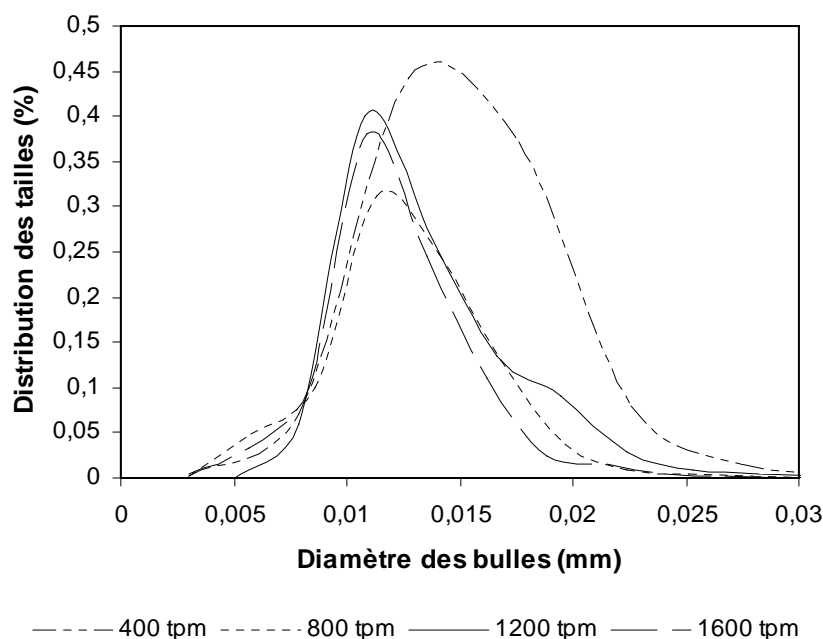


Figure III.20 : Distributions de tailles des bulles dans le sirop de glucose contenant un mélange de 2% WPI et 0,01% PAA en fonction de la vitesse d'agitation pour $G/L = 20/30$.

Quand on compare ces résultats à ceux obtenus avec des formulations contenant 0,05% de PAA qui présentent un comportement élastique plus important, on constate par exemple que pour $G/L = 10/30$ le d_{32} et la distribution des tailles de bulles (figure III.21) ne sont pas significativement différents de ceux obtenus avec des formulations contenant 0,01% de PAA dans les mêmes conditions opératoires (figure III.20). On peut conclure que l'addition de PAA augmente l'influence de la vitesse d'agitation sur le d_{32} et qu'un effet opposé du rapport G/L sur d_{32} est reporté avec et sans addition de PAA. La figure III-22 illustre la taille et la morphologie des bulles observées dans ces mousses.

La figure III.22 illustre la taille et la morphologie des bulles observées dans ces mousses.

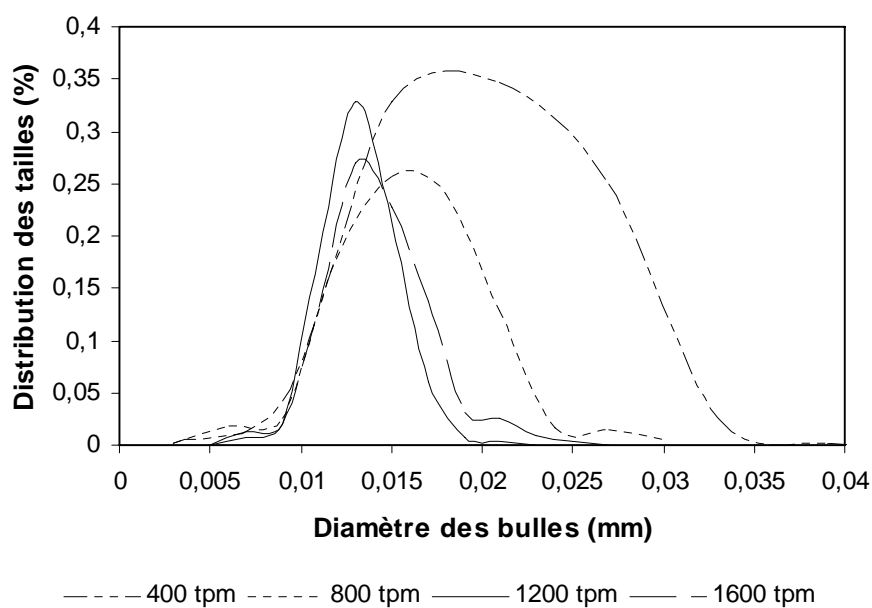


Figure III.21 : Distribution de tailles des bulles dans le sirop de glucose contenant un mélange de 2% WPI et 0,01% PAA en fonction de la vitesse d'agitation pour $G/L = 30/30$.

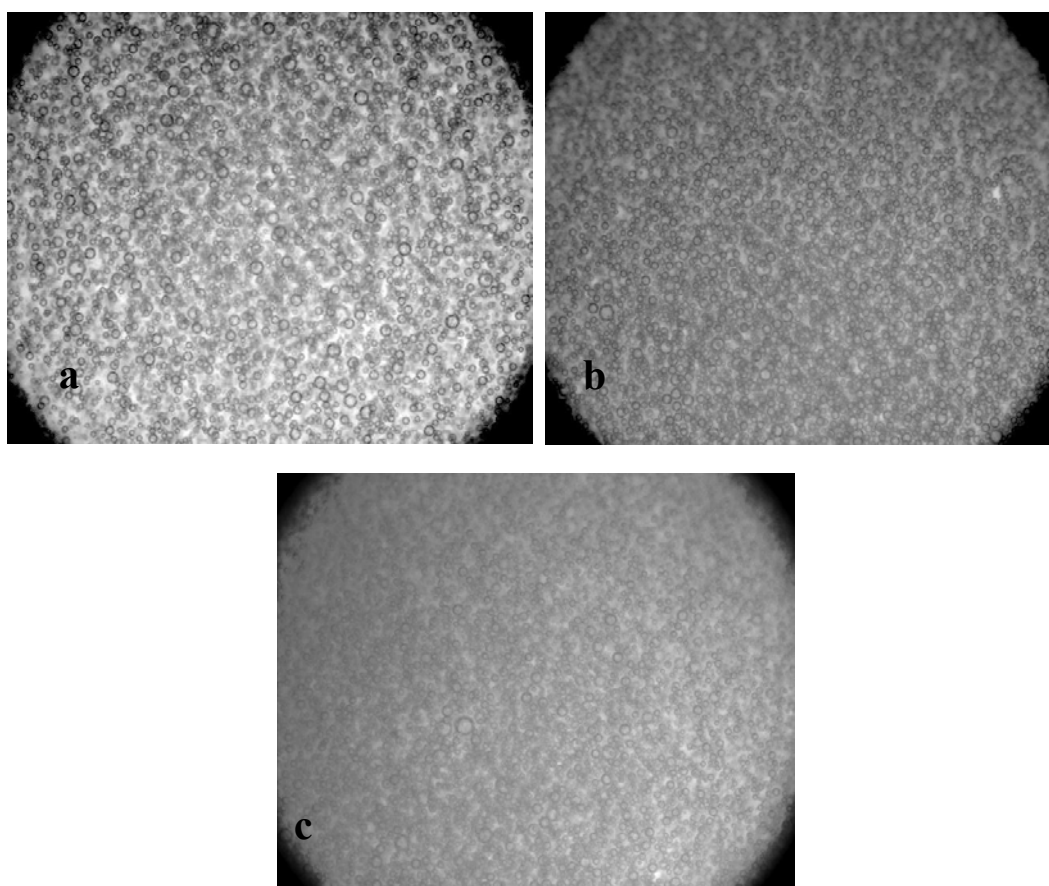


Figure III.22 : Images de la phase gaz dispersée dans le sirop de glucose de 1 Pa.s contenant un mélange de 2% WPI et 0,01% PAA pour $N = 800$ tpm et $G/L = 10/30$ (a) ; $G/L = 20/30$ (b) ; $G/L = 30/30$ (c).

Les variations complexes des paramètres de foisonnement décrites ci-dessus résultent principalement, comme pour l'efficacité de foisonnement, de la modification simultanée de la viscosité et de l'élasticité de la matrice suite à l'addition du PAA. Afin de séparer les influences respectives de la viscosité et de l'élasticité, nous avons comparé le d_{32} et la distribution des tailles obtenues dans des milieux modèles de viscosités similaires et sans l'addition de PAA, comme dans la section 3.2. Les résultats concernant le d_{32} sont résumés dans le tableau III.8. Ils montrent que le diamètre moyen des bulles est plus faible dans les mousses produites à partir des fluides non élastiques. Ceci apparaît clairement quand les données expérimentales obtenues à partir des formulations non-élastiques de 1,5 Pa.s et 2,0 Pa.s sont comparées à celles obtenues à partir des fluides élastiques à base de sirop de glucose de 1 Pa.s avec respectivement 0,01% PAA et 0,05% PAA.

En conclusion, la viscosité favorise la division des bulles alors que l'élasticité inhibe la division des bulles et réduit l'effet des forces hydrodynamique sur la rupture. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans la section 3.2 : L'élasticité de la matrice semble favoriser la stabilisation des bulles, ce qui en retour favorise la déformation au détriment de la rupture. Il en résulte que les fluides viscoélastiques forment des mousses plus stables, mais avec des bulles plus grosses. Ces résultats ont des effets contradictoires sur la stabilité de la mousse car les grosses bulles sont plus sensibles à la force de poussée, alors que l'élasticité apporte une force supplémentaire qui s'oppose à l'ascension des bulles. Ceci explique probablement pourquoi la stabilité des mousses contenant du PAA est significativement plus importante que celles sans PAA.

L'influence des ingrédients peut alors être expliquée comme suit. Tout d'abord, pour des valeurs de G/L intermédiaires (par exemple 10/30), les protéines sériques et la viscosité de la matrice contrôlent aussi bien Eff que d_{32} . L'influence de l'élasticité de la matrice apparaît uniquement sur les diamètres des bulles qui deviennent plus grands à cause des forces supplémentaires induites par l'élasticité qui stabilisent les bulles et inhibent la rupture. Inversement, quand G/L devient plus grand, l'élasticité de la matrice joue un rôle positif aussi bien sur Eff que sur la taille des bulles car elle inhibe la coalescence et maintient simultanément une efficacité de foisonnement élevée et des diamètres de bulles petits (si le pistonnage est pris en compte) en comparaison avec les fluides non élastiques. Le caractère viscoélastique des aliments pourrait donc finalement jouer soit un rôle positif soit un rôle négatif sur l'opération de foisonnement : tout dépend des objectifs qui ont été fixés en termes d'efficacité de foisonnement, de taille des bulles et d'aspect visuel.

III.5) Effet des mélanges de protéines-polysaccharides sur le foisonnement en continue des produits alimentaires

III.5.1) Analyse des propriétés rhéologiques et interfaciales des milieux modèles

Trois types de milieux modèles ont été utilisés pour étudier l'influence de l'addition de polysaccharides seuls et en interaction avec les protéines. La matrice est composée d'un sirop de glucose de comportement newtonien avec une viscosité $\eta = 1,0 \pm 0,05$ Pa.s entre 10 et 10^3 s^{-1} et une tension de surface d'environ 70 mN/m, proche de celle de l'eau du robinet. Les milieux modèles qui vont être étudiés sont respectivement une matrice avec des polysaccharides seuls et une matrice dans laquelle des protéines et des polysaccharides sont mélangés ensemble et au sein de laquelle ils pourraient interagir les uns avec les autres, étant donné que les milieux contenant seulement des protéines ont déjà été étudiés dans la section précédente.

III.5.1.1) Milieux modèles contenant des polysaccharides seuls

Dans cette section, $0,1\%$ (p/v) d'un polysaccharide sont ajoutés dans le sirop de glucose de 1 Pa.s. La tension de surface du sirop n'est que faiblement affectée par l'addition de l'un des trois polysaccharides. Inversement, l'addition des trois polysaccharides induit trois effets assez différents sur les propriétés rhéologiques de cette matrice.

Tout d'abord, l'addition de $0,1\%$ (p/v) de guar dans le sirop ne modifie pas le comportement newtonien de la matrice et la viscosité η est d'environ $1,1$ Pa.s (figure III.23a). D'une manière approximative, la viscosité de la matrice est proche de la viscosité que l'on obtiendrait par une augmentation de $0,1\%$ (p/v) de sirop de glucose déshydraté dans la solution en se basant sur l'équation III.1.

L'addition de $0,1\%$ (p/v) de xanthane double approximativement la valeur de la viscosité de la matrice ; la courbe d'écoulement présente un comportement légèrement rhéofluidifiant. Toutefois, la figure III.23a montre un plateau newtonien dans la gamme de la vitesse de cisaillement qui nous intéresse pendant l'opération de foisonnement, avec $\eta \approx 2,0$ Pa.s au-dessus de 300 s^{-1} . La présence d'une première force normale mesurable N_1 entre 10^2 - 10^3 s^{-1} confirme cette observation (figure III.23b). Dans cette zone, N_1 peut être

approximativement modélisée en utilisant une loi puissance en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$: $N_1 = 2,6 \dot{\gamma}^{0,79}$ (figure III.23b). En utilisant cette relation, le nombre adimensionnel de Weissenberg Wi reste quasiment constant et autour de 0,2. Il est inférieur à 1, ce qui prouve que dans un écoulement en cisaillement simple, le comportement visqueux prédomine.

L'addition de 0,1% (p/v) de pectine LM dans le sirop de glucose aboutit à une courbe d'écoulement avec une tendance newtonienne, que nous pouvons approximativement confondre avec celle du xanthane (figure III.23a), mais sans aucune valeur de N_1 mesurable. Ceci signifie que la pectine LM non-amidée avec $DE \approx 38\%$ ne présente pas de comportement gélifiant dans le sirop de glucose.

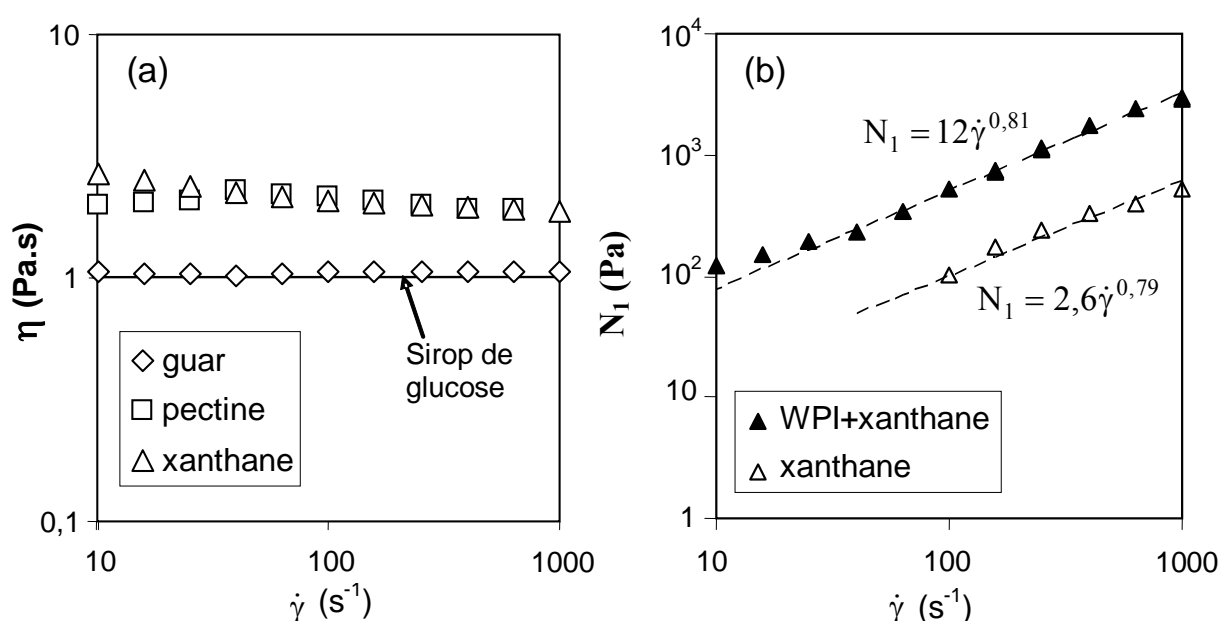


Figure III.23 : Effet de l'addition de 0,1% (p/v) de polysaccharides dans le sirop de glucose de 1 Pa.s sur les courbes d'écoulement (a) et évolution de N_1 pour les modèles contenant du xanthane et du xanthane + 2% (w/v) de WPI (b).

Ces résultats sont validés par des mesures en dynamiques à l'aide du rapport G''/G' , appelé tangente de perte ou $\tan\delta$, qui quantifie la viscoélasticité du milieu à faible déformation. Quand $\tan\delta$ tend vers l'infini, le fluide est purement visqueux, tandis qu'il tend vers zéro pour un solide élastique. Dans ce travail, la valeur de $\tan\delta$ est supérieure à 20 pour le modèle contenant du guar, proche de 10 avec la pectine et entre 3 et 6 pour le xanthane pour les deux tests dynamiques : le balayage en déformation et le spectre mécanique.

Néanmoins, les milieux modèles contenant la pectine présentent des tendances surprenantes. En effet, les courbes d'écoulement peuvent être répétées sur différents

échantillons, mais ne peuvent pas être reproduites sur un même échantillon à cause de l'augmentation de la viscosité observée après chaque mesure. Ceci semble caractéristique d'un comportement dépendant du temps. L'augmentation de la viscosité correspond apparemment à une cristallisation du mélange dans le milieu résultant de la déshydratation de la pectine en présence d'air. Les mesures dynamiques en fonction du temps à des déformations élevées, $\gamma=10^4\%$ et à 1 Hz, dans le domaine non-linéaire de viscoélasticité sont effectuées afin de valider ces résultats qui ne sont pas observés sur les autres formulations.

La figure III.24 montre les résultats expérimentaux et illustre l'augmentation continue de la viscosité complexe η^* en fonction du temps. Elle montre également l'influence clé du cisaillement appliqué qui peut être réduite quand une période de repos est appliquée. En effet, pendant la période de repos, seuls les bords de l'échantillon sous la géométrie de type plan du rhéomètre peuvent cristalliser et cette fine couche peut être facilement cassée quand le cisaillement est appliqué de nouveau. Inversement, quand le cisaillement est appliqué sans période de repos, le petit amas cristallisé formé vers les bords est en permanence mélangé sous le plan du rhéomètre, ce qui explique l'augmentation plus importante de la viscosité complexe.

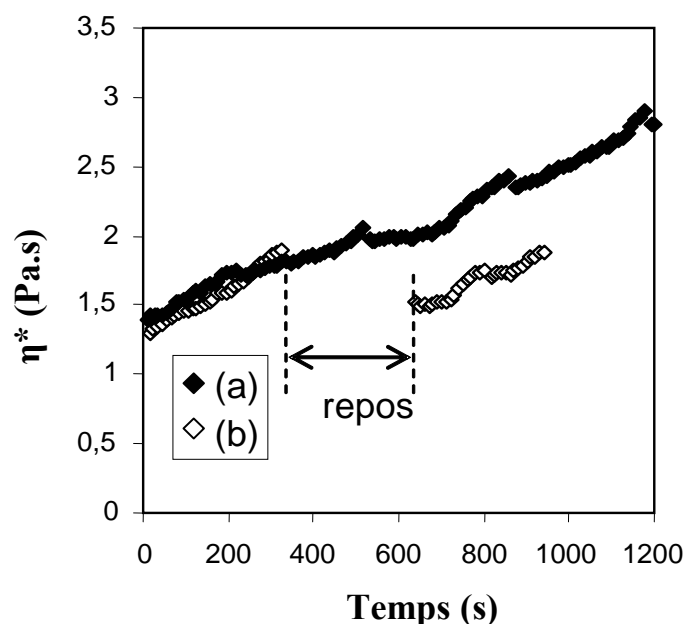


Figure III.24 : Tests en mode dynamique en fonction du temps à déformation et fréquence constantes ($10^4\%$, 1 Hz) pour le milieu modèle contenant 0,1% de pectine : (a) sur une période de 1200 s, (b) sur deux périodes de 300 s séparées par une période d'arrêt de 300 s.

III.5.1.2) Milieux modèles contenant un mélange protéines-polysaccharides

Dans cette section, 2% (p/v) de protéines sériques et 0,1% (p/v) de polysaccharides sont ajoutés simultanément dans un sirop de glucose de 1 Pa.s. L'addition simultanée de protéines et de polysaccharides ne change pas significativement la valeur de tension de surface obtenue précédemment en l'absence de polysaccharides, car σ_L est gouvernée par les protéines. En ce qui concerne la viscosité, l'influence de l'addition de 0,1% (p/v) de guar est similaire à celle illustrée précédemment avec les protéines sériques dans la section III.2.1 : le guar augmente légèrement la viscosité de 1,30 à 1,40 mais la formulation reste newtonienne (figure III.25a).

Inversement, l'addition du xanthane ou de la pectine induit un comportement rhéofluidifiant avec un plateau newtonien à des vitesses de cisaillement élevées (figure III.25a). Ce comportement rhéofluidifiant est plus prononcé en présence de pectine que pour le xanthane. Dans la gamme des forces de cisaillement qui nous intéresse pendant l'opération de foisonnement (supérieure à 300 s^{-1}), un comportement quasiment newtonien peut encore être observé pour les milieux modèles contenant les deux polysaccharides. Dans cette gamme de $\dot{\gamma}$, η est légèrement supérieure avec la pectine qu'avec le xanthane.

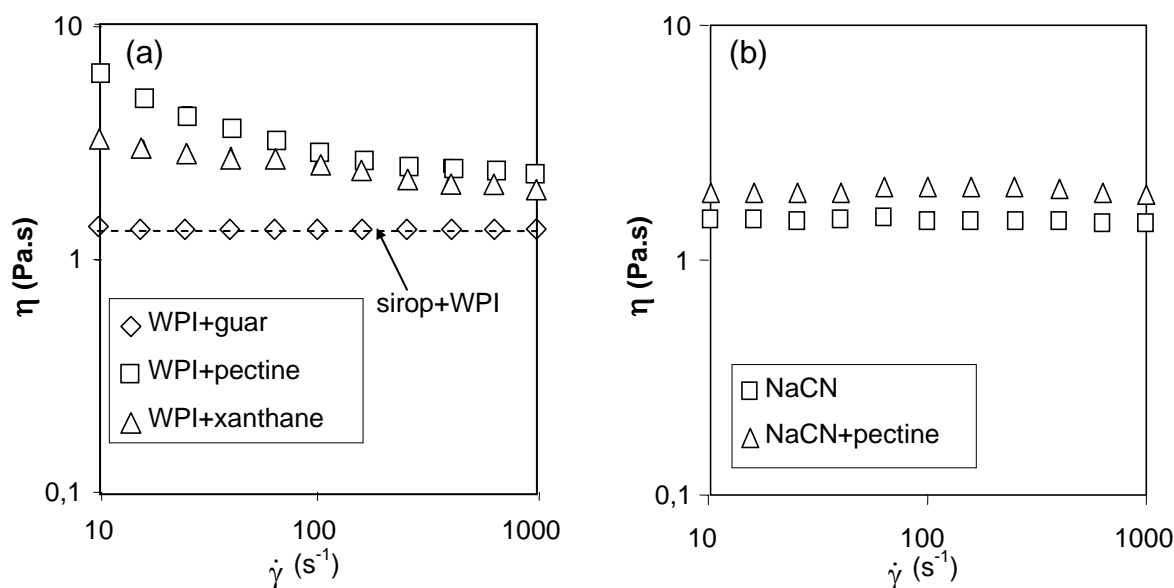


Figure III.25 : Effet de l'addition de 0,1% (p/v) de polysaccharides sur les courbes d'écoulement : (a) dans le sirop de glucose de 1 Pa.s + 2% (p/v) de WPI et (b) dans le sirop de glucose + 2% (p/v) de NaCN avec ou sans pectine.

Néanmoins, les mesures de N_1 montrent que l'addition des WPI en mélange avec le xanthane augmente l'élasticité de la matrice sous cisaillement d'un facteur 5 en comparaison avec le milieu contenant du xanthane seul sans protéines. Ceci est caractéristique d'un comportement viscoélastique prononcé (figure III.23b). Comme précédemment, la première différence des contraintes normales peut être modélisée par une loi puissance $N_1 = 12 \dot{\gamma}^{0,81}$ avec presque le même exposant que sans WPI (figure III.23b). En conséquence, Wi est à nouveau presque constant, mais autour de 1, ce qui confirme un comportement viscoélastique prononcé.

Pour la pectine, le comportement dépendant du temps qui induit la solidification sous cisaillement est apparu comme dans la section précédente. Celui-ci n'est pas affecté par la présence des WPI, bien que la première différence des contraintes normales N_1 ne soit toujours pas mesurable. Les mesures en mode dynamique confirment ces résultats. Avec des mélanges de WPI+pectine, les sirops de glucose présentent des valeurs de $\tan\delta$ entre 3 et 5, alors que $\tan\delta$ tombe dans la gamme 1 à 3 avec le mélange WPI+xanthane, ce qui souligne le comportement élastique des mélanges de WPI+xanthane dans le sirop de glucose même à faible déformation.

Quand 0,1% de pectine sont ajoutés aux caséinates de sodium, la tension de surface régie par les NaCN n'est pas modifiée (tableau III.2) ; la viscosité augmente jusqu'à 2,0 Pa.s (figure III.25b), mais les courbes d'écoulement montrent toujours un comportement newtonien sans valeur de N_1 mesurable. De plus, le comportement dépendant du temps observé sur la figure III.24 est diminué. L'absence de comportement rhéofluidifiant et la diminution du comportement dépendant du temps avec des mélanges de pectine+NaCN mettent l'accent sur les différences d'interactions protéines-pectine en présence d'une part des NaCN et d'autre part des WPI.

Le tableau III.9 résume l'ensemble des effets observés sur les propriétés rhéologiques de la matrice à base du sirop de glucose suite à l'ajout de polysaccharides seuls ou en mélange avec des protéines.

Tableau III.9 : Résumé simplifié des propriétés rhéologiques des matrices contenant des polysaccharides.

Sirop de glucose	Sous cisaillement	A faible déformation
+ 0,1% guar	newtonien comme le sirop de glucose 1 Pa.s	
+ 0,1% guar + 2% WPI	newtonien comme le sirop 1 Pa.s + 2% WPI	
+ 0,1% xanthane	presque newtonien, légèrement viscoélastique	légèrement viscoélastique
+ 0,1% xanthane + 2% WPI	rhéofluidifiant et viscoélastique	viscoélastique
+ 0,1% pectine LM	effet temps dépendant	légèrement rhéofluidifiant et effet temps dépendant
+ 0,1% pectine LM + 2% WPI	rhéofluidifiant et effet temps dépendant	viscoélastique et effet temps dépendant
+ 0,1% pectine + 2% Na-caséinates	newtonien	

III.5.1.3) Discussion sur l'effet de l'ajout des polysaccharides dans les milieux modèles sur les propriétés de la matrice

D'après les mesures de tension de surface, il est clair que les propriétés interfaciales des polysaccharides sont faibles, ce qui était attendu. En effet, en l'absence de protéines, les polysaccharides ne changent pas de manière significative la valeur de tension de surface qui reste proche de celui du sirop de glucose ($\sigma_L=70$ mN/m). Inversement, dans les mélanges protéines-polysaccharides ; les protéines se montrent toujours comme étant les agents les plus tensioactifs. Par conséquent, elles déterminent la valeur de la tension de surface.

En revanche, les polysaccharides présentent une influence plus forte sur les propriétés rhéologiques de la matrice, ce qui était également attendu. Le tableau III.9 confirme que l'addition de 0,1% de guar dans le sirop de glucose en présence ou sans protéines ne modifie pas considérablement la viscosité de la matrice. Il l'augmente légèrement de 1,0 Pa.s à 1,10 Pa.s sans l'ajout des WPI, et de 1,30 à 1,40 Pa.s en présence des WPI. D'une manière approximative, la viscosité de la matrice est proche de celle obtenue suite à l'addition de 0,1% (p/v) de sirop de glucose déshydraté dans la solution. En conséquence, les macromolécules de guar ne semblent pas interagir les unes avec les autres. Ceci peut être expliqué par leur faible concentration, mais également parce que leur structure moléculaire présente probablement

une bonne affinité avec le D-glucose, le maltose et d'autres osides présents dans la matrice. De même, le guar présente apparemment seulement des interactions faibles avec les protéines et la co-solubilité semble prédominer, probablement parce que le guar est une macromolécule neutre.

En ce qui concerne le xanthane, l'augmentation de la viscosité et le comportement faiblement viscoélastique rapportés dans le tableau III.9 peuvent être attribués à la rigidité des chaînes de xanthane et à leur charge négative qui augmentent la capacité du xanthane à former un réseau à l'aide des liaisons hydrogène dans une matrice concentrée présentant une force ionique faible. Ceci est confirmé par le fait que les forces normales, estimées à partir de N_1 , sont mesurables avec 0,1% (p/v) de xanthane dans la matrice, alors qu'elles ne le sont pas pour 0,1% (p/v) de xanthane dans l'eau. En présence des WPI, ces tendances sont accentuées, particulièrement le comportement viscoélastique aux cisaillements élevés. Il semble que l'incompatibilité entre le xanthane et les WPI à pH 6,8, résultant à la fois d'interactions électrostatiques et stériques, favorise la formation d'un réseau macromoléculaire à base de xanthane.

Enfin, contrairement au guar et au xanthane, la pectine est un agent plus faiblement épaississant que le xanthane ou le guar en raison de son poids moléculaire plus faible. Les niveaux de viscosités élevées observés dans la figure III.23 soulignent la présence d'interactions entre la pectine et le sirop de glucose. Bien qu'on ne puisse observer aucune structure de gel (ce qui est attendu en présence de la pectine LM non-amidée de DE $\approx 38\%$ et sans l'addition d'ions calcium), le comportement dépendant du temps est dû aux interactions de la pectine avec le glucose et les autres solutés semblables qui tendent généralement à déshydrater les molécules de pectine en solution, favorisant ainsi la solidification du sirop. En effet, quand la quantité de matière sèche est élevée, il y a moins d'eau disponible pour agir en tant que solvant pour les macromolécules de pectine. La tendance de solidification du mélange de sirop de glucose+pectine est par conséquent augmentée. En présence de 2% de WPI, η à 10 s^{-1} est deux fois plus élevée que sans pectine, tout comme en présence du xanthane. Ceci confirme l'existence d'interactions supplémentaires entre la pectine, les WPI et le sirop de glucose. En fait, les WPI augmentent probablement les interactions entre le sirop de glucose et la pectine en raison de la répulsion électrostatique entre les WPI et la pectine à pH 6,8 quand la force ionique est faible. Inversement, la présence simultanée des NaCN et de la pectine aboutit à une viscosité de la matrice proche de celle d'un milieu modèle contenant 0,1% (p/v) de pectine seule et sans protéines (figure III.23a). Ceci démontre que ces protéines n'interagissent pas avec la pectine et réduisent même les interactions entre la pectine et le

sirop de glucose si l'augmentation de la matière sèche est prise en compte. Cette hypothèse est confirmée par la diminution de la dépendance au temps des mélanges de sirop de glucose+pectine en présence des Na-caséinates. En présence des NaCN, la quantité de cations Na^+ libérés dans la matrice pourrait mettre en évidence l'effet des forces électrostatiques entre les protéines et la pectine et expliquer que les protéines ne renforcent pas les interactions entre le sirop de glucose et la pectine. La solubilité de la pectine dans l'eau pourrait même être augmentée par un effet de sel résultant des cations Na^+ , ce qui pourrait expliquer la réduction des interactions entre la pectine et les sucres. En conséquence, non seulement les NaCN et la pectine sont probablement co-solubles dans la matrice, mais la solubilité de la pectine pourrait être augmentée en présence des NaCN.

En conclusion, l'addition des protéines et des polysaccharides dans un sirop de glucose de 1 Pa.s fait apparaître deux tendances principales :

- Tout d'abord, la tension de surface n'est pas modifiée par l'addition des polysaccharides et ceux-ci ne concurrencent pas les protéines à l'interface gaz-liquide. Les propriétés interfaciales des mélanges protéines-polysaccharides sont donc semblables à ceux de la matrice avec des protéines seules et l'influence des polysaccharides sur l'opération de foisonnement proviendra principalement de leur influence sur les propriétés de la phase continue, particulièrement sur la viscosité et l'élasticité de la matrice.
- Ensuite, des interactions spécifiques entre le sirop de glucose, les protéines et les polysaccharides ont été mises en évidence. Celles-ci incluent la co-solubilité sans interactions (guar), la formation d'un réseau viscoélastique faible (xanthane) et un comportement dépendant du temps (pectine) dû aux interactions ternaires entre les polysaccharides, les protéines et les sucres.

L'intensité de ces interactions peut être modifiée en jouant sur la nature des protéines. Les différences observées entre les WPI et les caséinates de sodium en mélange avec la pectine illustrent en particulier le rôle clé des interactions protéines-polysaccharides sur les propriétés physico-chimiques des milieux modèles alimentaires fortement visqueux. L'influence de ces interactions sur l'opération de foisonnement sera étudiée dans la section suivante.

III.5.2) Analyse des expériences de foisonnement en continu

III.5.2.1) Foisonnement des milieux modèles contenant un polysaccharide seul

Le foisonnement est conduit dans des conditions d'écoulement en régime permanent pour des milieux modèles composés d'un sirop de glucose de 1 Pa.s contenant 0,1% (p/v) d'un des trois polysaccharides utilisés précédemment.

Tout d'abord, les formulations contenant du guar ou du xanthane ne peuvent pas incorporer la totalité de la phase gaz, quelle que soit la vitesse d'agitation, comme cela est attendu en l'absence de protéines. En effet, en présence du xanthane, un phénomène de pistonage est observé correspondant à un régime d'écoulement intermittent de poches de gaz (Taitel et Dukler, 1976). De plus, le guar semble rendre la dispersion de gaz encore plus difficile parce qu'un écoulement stratifié est observé dans le tuyau horizontal à la sortie du dispositif de foisonnement (Taitel et Dukler, 1976). En revanche, on observe une incorporation totale de la phase gaz en présence de la pectine, quelle que soit la vitesse d'agitation entre 400 et 1600 tpm. En conséquence, le taux de foisonnement théorique ($\Phi=33\%$) est toujours atteint. Les images des bulles sont rapportées sur la figure III.26.

La distribution de tailles des bulles est toujours monomodale et le diamètre moyen des bulles diminue sensiblement quand N augmente de 400 à 1200 tpm, alors qu'il reste constant pour une augmentation plus importante de la vitesse d'agitation (tableau III.10). On peut remarquer que les d_{32} sont similaires à ceux observés dans un sirop de glucose sans pectine pour lesquels le taux de foisonnement est très faible. Ces tendances sont également confirmées par la figure III.26. Le tableau III.10 prouve également que la largeur des distributions des tailles des bulles, estimée par l'écart-type σ , diminue quand N augmente. La stabilité des bulles est cependant limitée à quelques heures, probablement en raison des valeurs élevées de d_{32} .

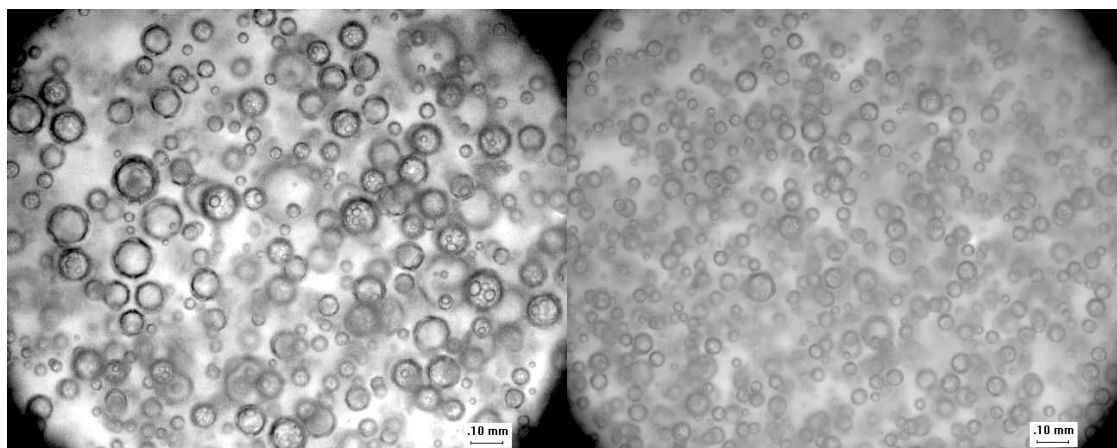


Figure III.26 : Images de la distribution des tailles de bulles dans les mousses dans un sirop de glucose+pectine pour (a) $N = 400$ tpm et (b) $N = 1600$ tpm.

Tableau III.10 : Evolution des diamètres de Sauter d_{32} et des largeurs des distributions σ en fonction de la vitesse d'agitation (tpm) pour le sirop de glucose seul ($\eta = 1,5$ Pa.s) et la formulation à base de sirop de glucose de 1 Pa.s + 0,1 (p/v) de pectine ($\eta = 1,8$ Pa.s).

N (tpm)	Sirop de glucose		Sirop de glucose + pectine	
	d_{32} (μm)	σ (μm)	d_{32} (μm)	σ (μm)
400	59	23	66	22
800	46	17	55	17
1200	49	14	40	12
1600	46	14	41	10

III.5.2.2) Foisonnement en continu des milieux modèles contenant un mélange protéines-polysaccharides

Les données expérimentales sur l'efficacité de foisonnement mesurée pendant l'opération en continu de tous les milieux modèles contenant des WPI et un polysaccharide sont reportées sur la figure III.27. De même, les diamètres moyens d_{32} sont résumés dans le tableau III.11.

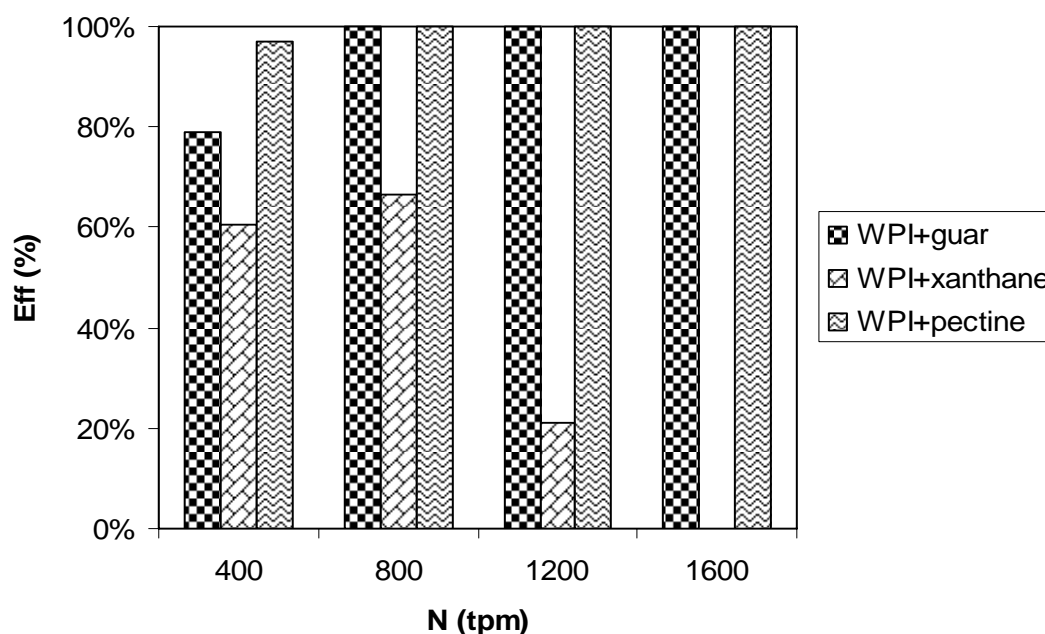


Figure III.27 : Valeurs de l'efficacité de foisonnement dans les formulations contenant des WPI en fonction de la vitesse d'agitation.

Tableau III.11 : Evolution des diamètres de Sauter d_{32} pour les formulations à base de sirop de glucose contenant un mélange protéines-polysaccharides.

N (tpm)	WPI + guar		WPI + xanthane		WPI + pectine	
	d_{32} (μm)	σ (μm)	d_{32} (μm)	σ (μm)	d_{32} (μm)	σ (μm)
400	20	4	14	3	15	3
800	17	3	14	3	15	3
1200	14	3	12	2	15	3
1600	16	3	13	2	15	3

On rappelle que sans l'addition de polysaccharides, l'incorporation totale de gaz ($\text{Eff} = 100\%$) est obtenue pour toutes les vitesses d'agitation, excepté pour 400 tpm où $\text{Eff} = 94\%$, ce qui reste cependant assez élevé pour éviter le pistonnage. Le diamètre moyen des bulles est compris entre 15 et 20 μm et il diminue légèrement quand la vitesse d'agitation augmente. La stabilité est limitée à quelques heures et ne varie pas de manière significative avec N. Après l'addition du guar, des résultats similaires sont obtenus. Le taux de foisonnement théorique maximal est atteint excepté pour 400 tpm, les tailles moyennes des bulles ne diffèrent pas de manière significative de celles mesurées sans l'addition du guar et la stabilité n'est pas modifiée (figure III.27).

Pour le xanthane, des résultats bien différents sont observés. Une incorporation totale de la phase gaz ne peut jamais être atteinte et le taux de foisonnement est limité à $\Phi=22\%$ pour 800 tpm. De plus, le taux de foisonnement diminue quand la vitesse d'agitation augmente et le pistonnage apparaît quand N est supérieure à 800 tpm (figure III.27). Les valeurs des diamètres des bulles sont constantes, autour de $13\pm 1 \mu\text{m}$ (tableau III.11), ce qui est cependant inférieur à ceux obtenus sans l'addition du xanthane. La stabilité de la mousse est faible et limitée à moins d'une heure. Suite à l'addition de la pectine, les milieux modèles permettent toujours une dispersion totale du gaz, comme pour les milieux contenant de la pectine sans les WPI (section III.5.2.1). Cependant, les milieux modèles contenant WPI+pectine permettent d'obtenir des tailles de bulles bien inférieures à celles observées avec la pectine seule : d_{32} passe de 50 μm (tableau III.10) à 15 μm (tableau III.11). Les images des bulles peuvent être observées sur la figure III.28 et comparées à la figure III.26.

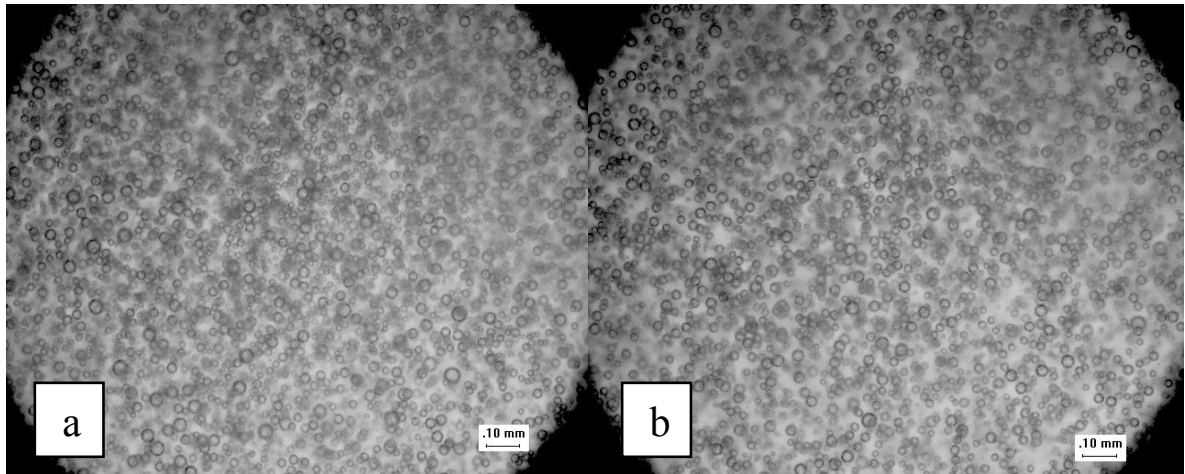


Figure III.28 : Images des distributions des tailles de bulles obtenues dans les mousses à base de WPI + pectine pour (a) $N = 800$ tpm et (b) $N = 1200$ tpm.

Lorsque $N=400$ tpm, la présence de la pectine dans le milieu modèle améliore le taux de foisonnement par rapport à la mousse obtenue avec les WPI seules (figure III.29). De même, les diamètres des bulles diminuent légèrement par rapport à la mousse obtenue à partir du milieu modèle contenant des WPI sans l'ajout de la pectine. De plus, le mélange WPI+pectine rend d_{32} quasiment indépendant de la vitesse d'agitation (tableau III.11) et la stabilité de la mousse sur plusieurs jours est améliorée.

Quand les WPI sont remplacées par les NaCN dans le sirop de glucose, les résultats montrent que contrairement aux WPI, les milieux modèles ne permettent pas l'incorporation totale du gaz. La valeur maximale du taux de foisonnement obtenue est $\Phi=23\%$ à faible vitesse d'agitation (400 tpm) et cette valeur diminue quand la vitesse d'agitation augmente (tableau III.12). Les diamètres des bulles d_{32} sont cependant proches de ceux obtenus avec les WPI et ils diminuent quand N augmente. L'addition de la pectine n'améliore pas l'incorporation du gaz et les valeurs du taux de foisonnement sont bien inférieures à celles observées avec la pectine seule dans la section précédente et avec le mélange de WPI+pectine dans cette section. Quand un taux de foisonnement gaz supérieur à 10% est atteint dans la mousse, les diamètres des bulles sont voisins de $20\ \mu\text{m}$ (tableau III.12).

Tableau III.12 : Les valeurs de Eff et d_{32} pour les mousses à base du sirop de glucose de 1 Pa.s contenant des Na-caséinates ou un mélange de Na-CN+pectine.

N (tpm)	Eff (%)		d_{32} (μm)	
	NaCN	NaCN+pectine	NaCN	NaCN+pectine
400	70	21	26	67
800	61	48	18	18
1200	30	42	16	22
1600	< 15	24	pistonnage	18

III.5.2.3) Discussion sur l'influence des interactions protéines-polysaccharides sur le foisonnement en continu des milieux modèles

Tout d'abord, en l'absence de protéines dans le milieu modèle, les résultats expérimentaux sont en accord avec les attentes parce qu'il n'est habituellement pas possible de former des milieux aérés stables sans l'ajout d'agent tensioactif capable de stabiliser les interfaces gaz-liquide. Le seul résultat étonnant est que l'addition de 0,1% (p/v) de pectine a permis la formation d'une mousse stable sans la présence d'agent de surface. Ceci pourrait être lié au comportement rhéologique dépendant du temps décrit dans la section III.5.1 induit par l'ajout de la pectine LM dans le sirop de glucose (figure III.24). En effet, la solidification de la matrice en présence de la phase gaz induite par les interactions moléculaires entre la pectine et le glucose ou les co-solutés semblables présents dans l'eau peut stabiliser les bulles formées par l'agitation mécanique en figeant la phase continue. Cette interprétation est confirmée par la forte influence de la vitesse d'agitation sur la taille des bulles (tableau III.10). Dans ce cas, la formation des bulles devrait être similaire à ce qu'on obtient dans le sirop de glucose sans l'ajout de la pectine ; seule l'étape de stabilisation des bulles devrait être différente. Ceci est confirmé expérimentalement en utilisant un sirop de glucose de viscosité η proche de celle du milieu modèle contenant 0,1% de pectine (tableau III.10). Bien que la fraction volumique de gaz dispersé soit très différente dans les deux milieux (une mousse avec $\Phi=33\%$ en présence de pectine, contre uniquement une dispersion de gaz observée dans le sirop de glucose), les données avec le sirop de glucose montrent des valeurs comparables de d_{32} dans les deux milieux à vitesse d'agitation fixée. Les évolutions de la taille et de la distribution des tailles de bulles en fonction de la vitesse d'agitation sont similaires avec ou sans l'addition de la pectine et les tendances sont très proches pour les deux milieux modèles.

Ceci confirme le fait que la pectine agit principalement sur le ralentissement de la déstabilisation des interfaces gaz-liquide.

En présence des WPI dans le milieu modèle, une vitesse d'agitation minimale est nécessaire pour incorporer la totalité de la phase gaz (supérieure à 400 tpm) au delà de laquelle l'effet de N sur la taille des bulles devient faible. Les diamètres des bulles sont toujours bien inférieurs à ce qu'on obtient dans les milieux modèles qui ne contiennent pas de protéines (tableau III.10), même lorsque l'on atteint le même taux de foisonnement ($\Phi = 33\%$ avec 0,1% de pectine dans le sirop de glucose). Ceci confirme le rôle clé des protéines sur la stabilisation des interfaces gaz-liquide, ce qui est attendu.

L'addition du guar ne modifie ni le taux de foisonnement, ni le diamètre moyen des bulles, ni même la stabilité. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus dans la section précédente qui montrent que le guar n'interagit pas avec la pectine et donc ne modifie pas significativement les propriétés de la matrice contenant 2% de WPI, comme la viscosité et la tension de surface.

Inversement, l'addition du xanthane réduit les deux paramètres clés du foisonnement : l'efficacité de foisonnement et le diamètre moyen des bulles. Cette diminution de la taille moyenne des bulles peut être attribuée à l'augmentation de la viscosité suite à l'addition du xanthane ($\eta \approx 2,0$ Pa.s) si l'on se base sur les données de la littérature (Balerin et coll., 2007). Ceci est validé expérimentalement grâce à une comparaison avec des formulations de sirop de glucose contenant 2% de WPI et ayant presque la même viscosité ($\eta = 1,8$ Pa.s). Les mousses produites présentent des diamètres de bulles proches $d_{32} = 14 \pm 1 \mu\text{m}$ (tableau III.11), mais le milieu modèle composé du sirop de glucose de 1,8 Pa.s et de 2% de WPI permet une incorporation totale de la phase gaz, ce qui n'est pas le cas avec le xanthane. Les valeurs faibles de l'efficacité de foisonnement obtenues avec le xanthane peuvent être attribuées au comportement viscoélastique de la matrice et à l'incompatibilité thermodynamique entre les WPI et le xanthane. La viscoélasticité est connue pour rendre la rupture et donc la dispersion de la phase gaz plus difficile (Mighri et coll., 1998). De plus, l'incompatibilité à l'échelle moléculaire rend l'accès des protéines aux interfaces gaz-liquide plus difficile, ce qui favorise ainsi la coalescence des bulles.

Enfin, l'addition de la pectine aux WPI a renforcé les tendances observées avec la pectine sans WPI. Tout d'abord, le taux de foisonnement maximal est toujours atteint, ce qui représente une amélioration par rapport au milieu modèle avec des WPI seules pour les faibles valeurs de N . La stabilité dans le temps de la mousse est améliorée en comparaison avec les autres milieux modèles contenant des WPI, ce qui confirme l'influence positive de la pectine

sur la stabilité de la mousse grâce au comportement rhéologique dépendant du temps dû aux interactions entre pectine et sirop de glucose. En effet, la meilleure stabilité ne peut pas être attribuée au comportement rhéofluidifiant de la matrice sous cisaillement faible car celui-ci a été observé aussi bien avec le xanthane qu'avec la pectine (figure III.25). Comme pour le xanthane, les valeurs d_{32} sont proches de celles obtenues dans la mousse formée à partir d'un mélange de sirop de glucose+WPI de viscosité semblable. Ceci confirme que la taille des bulles dans une mousse à base de milieux contenant des WPI semble principalement être déterminée par la viscosité de la matrice, indépendamment de la teneur en polysaccharides.

Le tableau III.12 confirme que les NaCN sont de moins bons agents moussants que les WPI. Ceci est en accord avec les données de Rouimi et coll. (2005) qui ont attribué ce résultat au fait que les caséinates développent une élasticité de surface plus faible que les WPI. Le tableau III.12 confirme également le rôle essentiel du comportement dépendant du temps des mélanges à base de sirop de glucose et de pectine sur l'opération de foisonnement. Il avait été mentionné précédemment que cet effet était réduit en présence des NaCN. En conséquence, non seulement l'ajout de la pectine n'améliore pas l'incorporation du gaz dans les milieux contenant des caséinates, mais le taux de foisonnement et la stabilité de la mousse sont également plus faibles que quand le foisonnement est effectué avec un sirop de glucose contenant la pectine sans protéines.

En résumé, les données expérimentales démontrent que les conditions suivantes sont requises afin d'atteindre l'incorporation désirée de la phase gaz et une bonne stabilité de la mousse dans le temps :

- la présence d'agents de surface, tels que les protéines, pour stabiliser les interfaces des bulles pendant et juste après le foisonnement : bien que les différences marquées observées entre les WPI et les NaCN ne peuvent pas être expliquées grâce à ce travail, nos résultats concernant le sirop de glucose sont en accord avec les données de la littérature obtenues dans l'eau : les protéines telles que les WPI qui forment des films élastiques, cohésifs et stables empêchent la coalescence des bulles et améliorent la stabilité dans le temps (Williams et coll., 1997 ; Jansen et coll., 2001).
- une élasticité de matrice faible à cause de à son rôle négatif sur la dispersion de gaz, ce qui est en accord avec la littérature (Flumerfelt, 1972 ; Mighri et coll., 1998).
- une matrice capable de fournir la stabilité à long terme grâce à un comportement qui évolue dans le temps : dans ce travail, la solidification de la pectine et du mélange WPI+pectine dans le sirop de glucose a été mise en évidence, mais des mécanismes semblables peuvent également être rencontrés dans la littérature : par exemple, un

tempérage pour contrôler la cristallisation de la matière grasse dans la crème fouettée (Gravier et coll., 2006), la recristallisation de l'eau dans la crème glacée (Regand et Goff, 2003) ou le renforcement des gels de gélatine pendant le stockage (Anton et coll., 2005) ont été décrits.

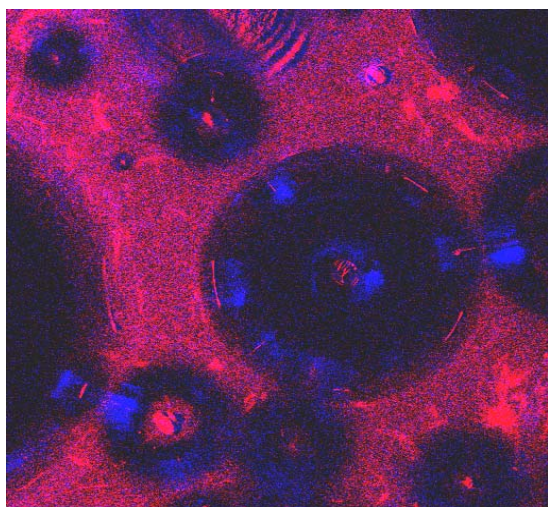
Dans ce travail, les deux dernières de ces trois conditions sont régies par les polysaccharides. A l'inverse, le diamètre moyen et la distribution des tailles des bulles semblent moins dépendants des polysaccharides et plus étroitement liés à la viscosité de la matrice que l'incorporation de la phase gaz. De même, un autre résultat étonnant est que le diamètre moyen des bulles dépend seulement assez peu de la vitesse d'agitation en présence des WPI.

En conclusion, la formation d'une mousse stable lors de l'opération de foisonnement en continu nécessite la maîtrise de la compétition entre la dispersion du gaz (qui constitue une déstabilisation des interfaces gaz-liquide) et les mécanismes de stabilisation qui peuvent être divisés en deux catégories : les mécanismes de stabilisation situés aux interfaces et la stabilisation par la matrice. Quand la stabilisation interfaciale est faible, c.-à-d. sans protéines, un mécanisme rapide de stabilisation par la matrice s'est avéré capable de stabiliser une mousse avec une taille des bulles relativement proche de celle imposée par la viscosité de la matrice quand la coalescence est inhibée par la présence des protéines. Inversement, quand la stabilisation par la matrice est instantanée ou très rapide, par exemple pour une matrice viscoélastique, la dispersion de gaz est plus difficile. Ceci est également vrai aux interfaces et peut expliquer qualitativement pourquoi, d'après la littérature, la taille à l'équilibre d'une gouttelette isolée dans un écoulement de type cisaillement simple semble augmenter en présence de tensioactifs comme le T80 ou de protéines comme les caséines, tandis qu'elle diminue en présence des protéines globulaires telles que les protéines sériques (Williams et coll., 1997). En effet, les petites molécules des surfactants et les caséines migrent rapidement vers les interfaces et les stabilisent, alors que les protéines globulaires modifient graduellement les propriétés interfaciales à cause d'une succession de mécanismes plus lents, consécutifs à l'adsorption aux interfaces, tels que le déplissement et une gélification partielle aux interfaces. Si la taille moyenne des bulles dans la mousse peut être reliée quantitativement à la viscosité du procédé mesurée pendant le foisonnement par un nombre adimensionnel de Weber, la prédiction de l'efficacité de foisonnement est bien plus complexe car elle dépend beaucoup des forces à l'échelle moléculaire qui se manifestent clairement sur certaines formulations, comme WPI+xanthane, et qui ne sont pas traduites par les paramètres physico-chimiques classiques que sont la viscosité et la tension de surface. Afin de corrélérer la

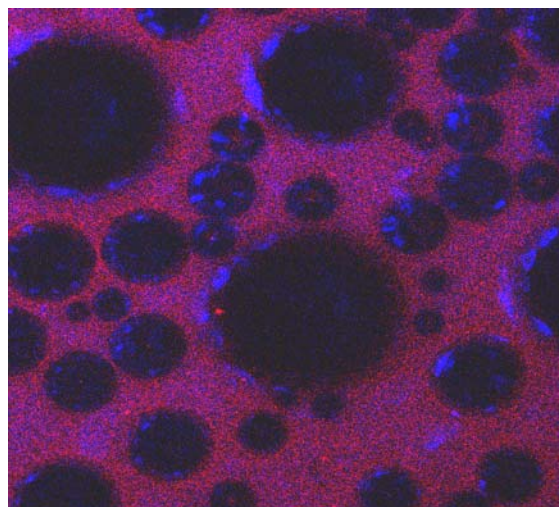
formulation, les propriétés physico-chimiques des matières premières et les conditions opératoires du procédé de foisonnement à Eff ou même à l'ensemble des propriétés finales d'une mousse, il est donc nécessaire de faire émerger d'autres paramètres que viscosité et tension de surface. Dans cette optique, une étude de la cinétique des mécanismes interfaciaux de stabilisation et en particulier de l'impact des interactions protéines-polysaccharides aux interfaces semble souhaitable. En effet, ces mécanismes influencent clairement le taux de foisonnement, probablement parce qu'ils régissent l'efficacité de la collision et de la coalescence entre plusieurs bulles.

Pour amorcer cette étude, des essais de MCBL ont été réalisés. Les analyses pratiquées par microscopie confocale ont porté sur les mousses et ont été réalisées 4 heures après le foisonnement. Elles permettent d'observer que quel que soit l'échantillon, les paquets de protéines sériques se trouvent toujours autour des bulles en contact direct de l'interface gaz-liquide. Elles forment ainsi une couche protégeant les bulles de gaz. En revanche, les polysaccharides forment plutôt un réseau qui apparaît nettement au sein de la phase continue (figure III.29) et qui permet de la structurer. Les images confirment clairement l'existence d'interactions entre les protéines et les polysaccharides dans nos milieux modèles. Plus en détail, nous observons que dans le milieu contenant du guar, les agrégats de protéines s'organisent en bâtonnets autour des bulles tandis que le guar forme un réseau au sein de la phase continue, même si des bâtonnets de guar s'organisent autour des protéines pour renforcer les interfaces gaz-liquide. Ceci prouve l'absence de toute interaction entre les molécules de guar et les protéines, ce qui est attendu car le guar est une molécule neutre de taille moyenne qui joue le rôle d'un épaississant pur. A l'inverse, dans le milieu contenant la pectine, les protéines s'organisent en gros paquets sous forme de demi-lune autour des bulles et on remarque que les WPI sont encore plus disponibles aux interfaces en comparaison avec le cas précédent. Cette observation confirme l'existence de forte interaction de type répulsion entre les WPI et la pectine qui pousse les protéines à s'agréger autour des bulles. Ceci explique la capacité importante de ce milieu à disperser et surtout stabiliser les interfaces gaz-liquide si l'on tient compte de la dépendance au temps entre mélange sirop de glucose et pectine. Enfin, concernant le milieu contenant du xanthane, on observe la présence de micro-phases de protéines sériques qui sont encore moins disponibles aux interfaces gaz-liquide pour stabiliser les bulles. Ces amas protéiques sont certainement dus à des phénomènes d'interactions stériques et électrostatiques entre la grosse molécules chargées du xanthane et les WPI. Ces amas rendent la structure de la phase continue moins homogène et induisent

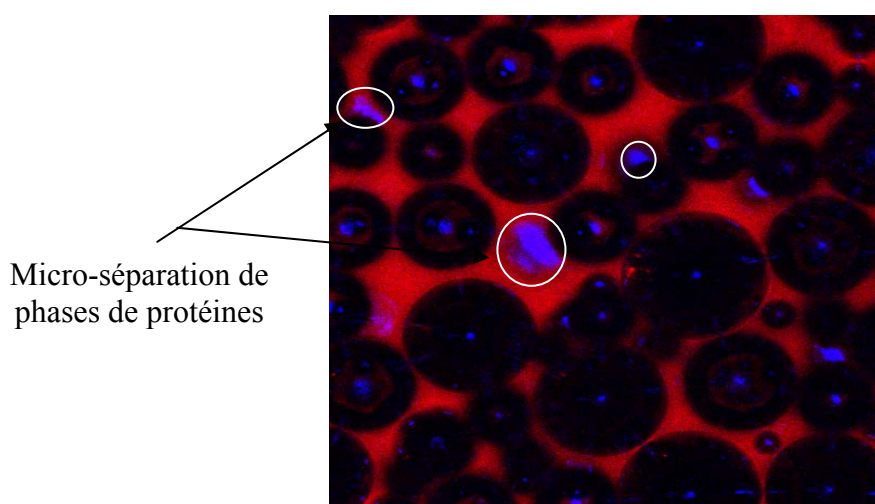
vraisemblablement des zones de fragilité dans la mousse, ce qui est en accord avec les résultats de Anton et coll. (2005) dans l'eau.



WPI-ANS (bleu) + guar-RITC (rouge)



WPI-ANS (bleu) + pectine-RITC (rouge)



WPI-ANS (bleu) + xanthane-FA (rouge)

Figure III.29 : Images de microscopie confocale à balayage laser des produits foisonnés réalisées à partir des milieux modèles contenant des mélanges des protéines sériques à 2% (p/v) et des polysaccharides à 0,1% (p/v) (guar, xanthane ou pectine).

L'ensemble des résultats obtenus par MCBL montre les potentialités de cette technique pour expliquer et justifier les interprétations sur les interactions entre protéines et polysaccharides. D'autres techniques devraient bientôt permettre d'obtenir de nouveaux paramètres physico-chimiques qui peuvent influencer sur l'opération de foisonnement en

continu : c'est le cas de la viscosité de surface et de l'élasticité de surface en cisaillement grâce à un rhéomètre interfacial qui arrivera au LGCB fin 2008.

III.6) Influence de l'ajout des particules solides sur le foisonnement en continu des milieux modèles

Le but de cette étude est de comprendre l'influence de la présence de corps solides comme le collagène dans la viande par exemple sur la dispersion et la stabilisation d'une phase gaz. Ainsi, des particules solides qui simulent la présence de cet « ingrédient » dans une formulation ont été ajoutées dans le milieu modèle. Les travaux réalisés ont porté uniquement sur des matrices incluant des WPI.

III.6.1) Analyse des propriétés rhéologiques du milieu modèle

Les mesures rhéologiques montrent que l'ajout de particules solides non colloïdales dans le milieu modèle composé du sirop de glucose 1 Pa.s+2%WPI augmente la viscosité de la phase continue, mais ne modifie pas son caractère newtonien. Cette augmentation de la viscosité est d'autant plus importante que la teneur en silice augmente : lorsqu'elle passe de 2,5% à 5%, la viscosité passe de 1,5 Pa.s à 2,0 Pa.s (figure III.30). Ceci montre que les particules solides se dispersent bien dans le milieu modèle et ne précipitent pas, probablement grâce à leur granulométrie et leur porosité. En effet, des essais d'ajout de particules d'alumine à la fois plus denses et plus grosses s'étaient traduits par une absence de modification de la viscosité de la phase continue suivie par une précipitation de la phase solide. Ainsi, l'ajout de la silice dans le milieu modèle semble bien adapté à l'étude de l'influence de la présence de particules solides non colloïdales dans les milieux alimentaires sur la dispersion et la stabilisation de la phase gaz. Enfin, il faut noter que la présence de silice dans la matrice ne modifie pas la valeur de la tension de surface qui reste à 49 mN/m et qui est donc imposée par la présence des WPI. Ainsi, les particules solides joueront plutôt un rôle au sein de la phase continue comme agent stabilisant, tout comme les polysaccharides, et non un rôle direct aux interfaces gaz-liquide.

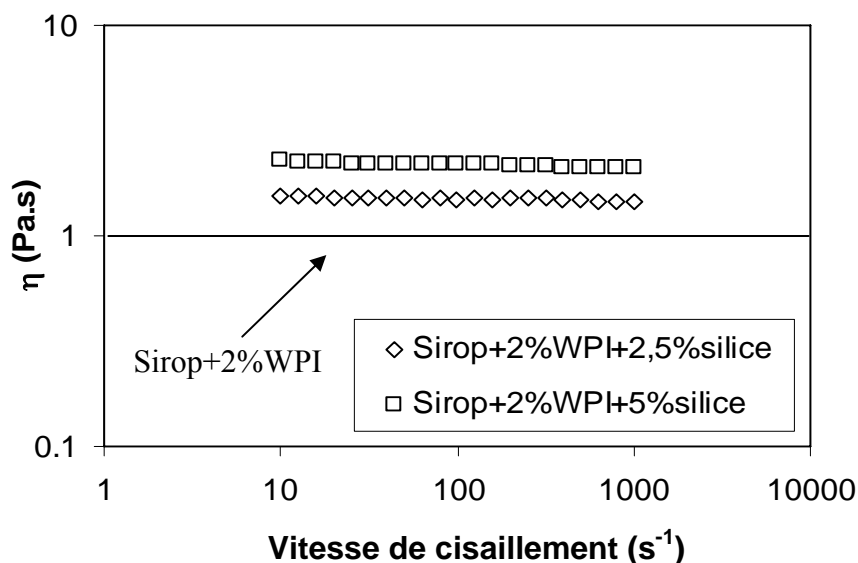


Figure III.30 : Evolution de la viscosité du milieu modèle à base de sirop de glucose de 1 Pa.s + 2% de WPI suite à l'addition de 2,5 et 5% de silice.

III.6.2) Analyse de l'influence de la présence de particules solides sur le foisonnement

Dans cette série d'expériences, le but est d'atteindre un taux de foisonnement de 100% et donc un rapport $G/L=30/30$. Il faut rappeler que le sirop de glucose, même en présence de WPI, ne permet pas l'incorporation totale de la phase gaz dans cette condition de G/L . Les résultats concernant l'efficacité de foisonnement montrent que l'ajout des particules non colloïdales de silice permet d'améliorer significativement l'incorporation de la phase gaz notamment au-delà de 800 tpm où l'incorporation de gaz dans ce milieu est difficile en l'absence de silice (figure III.31). En effet, on observe deux tendances distinctes selon la quantité de silice ajoutée et donc selon la viscosité de la matrice. Quand la viscosité est de 1,5 Pa.s suite à l'ajout de 2,5% de silice, l'incorporation de gaz est très difficile lorsque N dépasse 1200 tpm et Eff chute de 100% à 65%. A l'inverse, l'incorporation totale de gaz est plus difficile à faible N lorsque η est de 2 Pa.s pour 5% de silice, même si Eff est de l'ordre de 85%. Dans ce cas, l'efficacité de foisonnement s'améliore lorsque la vitesse d'agitation augmente et atteint 100% pour 1200 tpm. Ceci prouve encore une fois l'existence d'un compromis optimal entre la viscosité de la matrice et la vitesse d'agitation qui permet d'atteindre les meilleures conditions de foisonnement. Il semble dans ce cas que la vitesse optimale est comprise entre 800 et 1200 tpm. Ceci est en accord avec les résultats obtenus précédemment dans les sections précédentes sur l'effet de la viscosité.

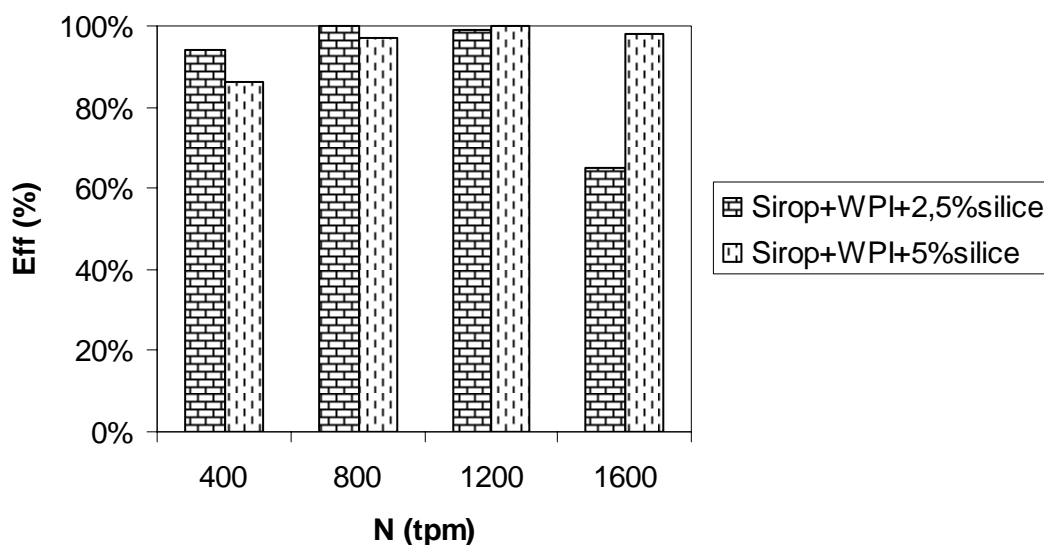


Figure III.31 : Evolution de l'efficacité de foisonnement en fonction de la vitesse d'agitation N suite à l'ajout de 2,5 et 5% de silice dans le sirop de glucose de 1 Pa.s contenant 2% de WPI.

En ce qui concerne le diamètre moyen et la distribution des tailles de bulles, les résultats montrent que le diamètre moyen obtenu suite à l'ajout des particules de silice est supérieur à celui obtenu dans ce même milieu modèle sans silice (tableau III.13). En effet, en l'absence de particules solides, le diamètre moyen est compris entre 15 et 20 μm . Il est cependant difficile de considérer ce diamètre dans ces conditions car l'incorporation totale du gaz n'est pas toujours atteinte. Toutefois, si l'on compare ce diamètre à celui obtenu après l'addition des particules de silice, les particules donnent un diamètre de l'ordre de $25 \pm 1 \mu\text{m}$, mais dans les deux cas, N n'influence pas les distributions des tailles de bulles qui restent monomodales. Il semble que la présence de particules solides rende la rupture des bulles plus difficile. D'une manière surprenante, la teneur en silice n'influence ni le diamètre moyen, ni la distribution des tailles des bulles malgré une viscosité de matrice plus élevée. La figure III.36 montre les images des bulles obtenues dans les milieux modèles contenant respectivement 2,5% et 5% de silice. Enfin, la stabilité des mousses est améliorée par la présence de particules solides qui ralentissent le drainage, probablement à cause de l'augmentation de la viscosité de la matrice.

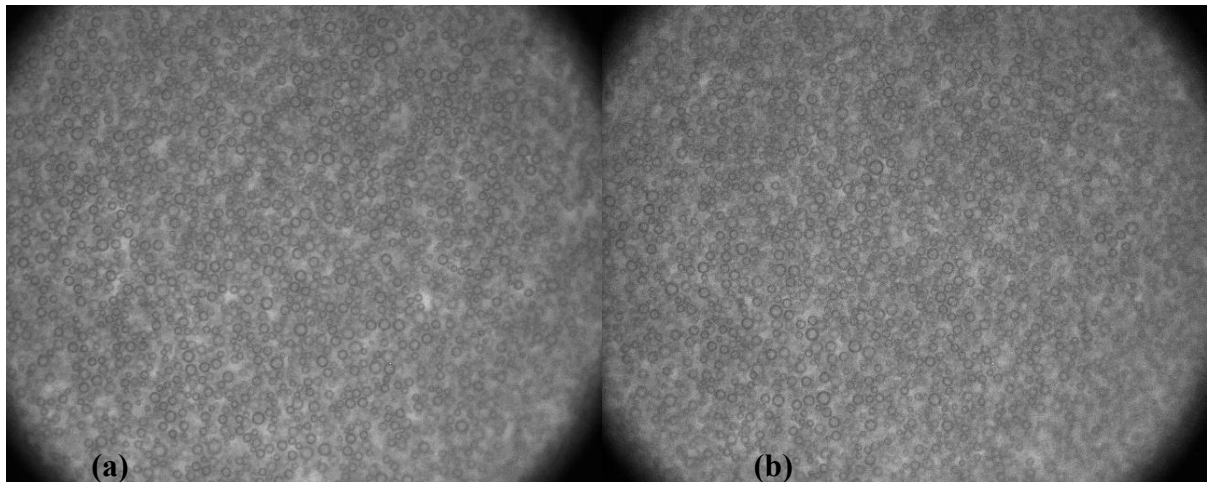


Figure III.32 : Images des bulles obtenues dans le sirop de glucose contenant 2% de WPI et 2,5% de silice (a), ou 5% de silice (b) pour $N = 800$ tpm et $G/L = 30/30$.

Finalement, l'analyse fondée sur le nombre de Weber laminaire montre que ce paramètre reste constant quel que soit la teneur en silice et les conditions opératoires. Il faut rappeler que cette analyse est très fiable dans l'ensemble de nos travaux car la condition d'incorporation totale de la phase gaz est presque toujours atteinte. En plus, la valeur de We_c est proche de celle obtenue précédemment, notamment dans le même milieu modèle, mais sans l'ajout de particules solides. Le tableau III.13 résume les valeurs obtenues pour la formulation contenant 2,5% (p/v) de silice. Le fait de doubler la teneur en silice ne modifie pas significativement la valeur de We_c . Ces résultats confirment encore une fois que le nombre de Weber peut être utilisé comme un paramètre prédictif de la qualité finale du produit foisonné comme le d_{32} , indépendamment de la formulation et des conditions opératoires.

Tableau III.13 : Evolution des paramètres utilisés dans le calcul du nombre de Weber pour la formulation à base du sirop de glucose 1 Pa.s contenant 2% de WPI et 2,5% de silice.

N (tpm)	μ (Pa.s)	d_{32} (μm)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	We_c
400	1,51	22	340	0,23
800	0,84	23	679	0,27
1200	0,59	23	1020	0,29
1600	0,33	24	1360	0,23

De nombreux travaux sont encore nécessaires afin de déterminer plus précisément l'effet des particules solides non colloïdales sur la formation et la stabilisation des mousses humides.

III.7. Analyse de l'influence de la formulation sur le foisonnement à l'aide du nombre de Weber

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe précédent et dans le chapitre I, le nombre de Weber We est un paramètre sans dimension qui est capable de corrélérer le diamètre moyen des bulles d_{32} aux conditions opératoires N à travers les forces visqueuses et interfaciales prises en compte dans η et σ_L . Ce paramètre pourrait être prédictif des propriétés du produit final foisonné en fonction de la formulation et des conditions opératoire à condition qu'il reste indépendant de ces conditions et de leur interaction. Nous allons présenter dans cette section les résultats de la détermination de ce paramètre et essayer de l'utiliser afin d'interpréter les résultats observés lors de l'utilisation de différentes formulations pour le foisonnement en continu.

III.7.1. Milieu modèle à base de sirop de glucose en présence de surfactant

Tout d'abord, nous avons noté, de façon surprenante, que d_{32} ne dépendait que faiblement de la vitesse d'agitation dans les mousses stabilisées par les protéines sériques, induisant des valeurs variables du nombre de Weber calculées à partir de la viscosité de la phase continu η . Cependant, en utilisant la viscosité du procédé, les valeurs de We restent presque constantes et $We = 0,3 \pm 0,1$. Ceci est en accord avec les résultats de Jansen et coll. (2001) qui ont utilisé la viscosité moyenne de l'émulsion dans le calcul du nombre de Weber pour prédire la taille moyenne des gouttelettes dans les émulsions concentrées. Ceci est également conforme aux résultats de Williams et coll. (1997) qui ont trouvé We_c constant sur quatre décades de rapport de viscosités pour une gouttelette d'huile dans l'eau avec 1 g/L de β -lactoglobuline grâce au réseau interfacial fortement rigide constitué par cette protéine. En conséquence, il apparaît à partir des valeurs de μ que même dans une matrice newtonienne, les forces visqueuses contribuant à la rupture des bulles, suivent un comportement rhéofluidifiant, car μ diminue toujours quand N augmente. Cette relation s'applique également quand $G = 30$ mL/min et $N = 1600$ tpm, ce qui signifie qu'elle prend également en

considération la coalescence quand le pistonnage reste limité. On pourra noter qu'il en va de même pour la gélatine, c'est-à-dire We reste presque constant et égal à $0,5 \pm 0,1$ malgré le pistonnage, bien que cette valeur soit supérieure à celle des sirops avec WPI. Enfin, on retiendra qu'en comparaison avec les sirops de glucose sans surfactant ou avec les surfactants présentés précédemment, la sensibilité de We pour les WPI à la vitesse d'agitation, au débit de gaz et à la coalescence semble nettement réduite, ce qui est conforme aux données de la littérature en présence des protéines sériques.

III.7.2) Analyse du foisonnement en continu des milieux modèles viscoélastiques à l'aide du nombre de Weber

. Dans les émulsions concentrées et les mousses contenant des WPI (Jansen et coll., 2001 ; Thakur et coll., 2004), nous avons montré précédemment que We doit être tracé en fonction de $1/\mu$ où μ est la viscosité du procédé estimée pendant l'opération de foisonnement à l'aide des mesures du couple, à la place du rapport $1/\eta$ fondé sur la viscosité de la matrice souvent utilisé dans les diagrammes conventionnels concernant une gouttelette ou une bulle isolée. Cette approche suppose toutefois que l'incorporation de la phase gaz est totale, ainsi nous l'avons appliquée aux mousses obtenues à partir du sirop de glucose contenant 2% de WPI ou d'autres agents de surface. En retour, pour une formulation et des conditions opératoires données, We permet de prédire a priori le diamètre moyen des bulles et donc la « qualité » du produit foisonné. La figure III.33 illustre l'évolution de We en fonction de $1/\mu$.

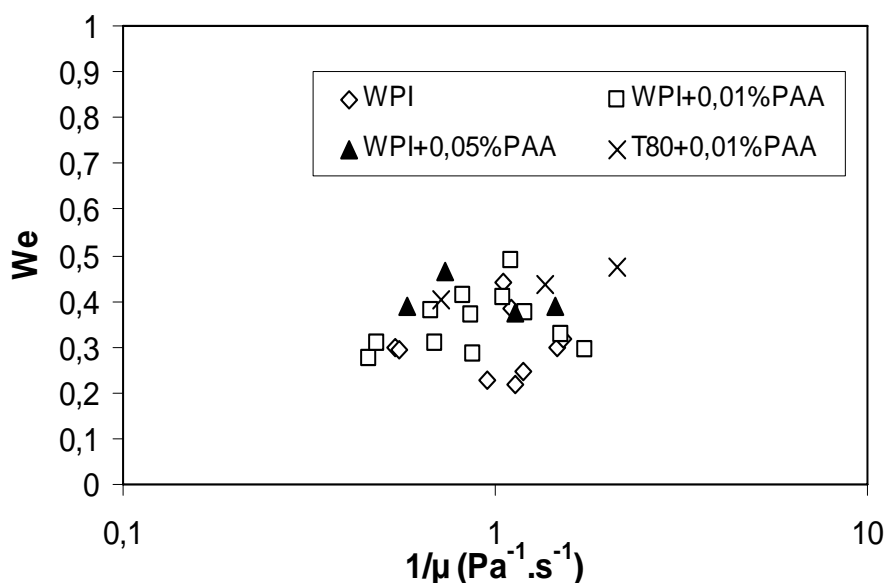


Figure III.33 : Evolution du nombre de Weber en fonction de $1/\mu$ pour les milieux modèles contenant du PAA et comparaison avec le sirop + WPI.

Comme attendu concernant les mousses qui contiennent des WPI, ce nombre reste quasiment constant même après l'addition de PAA, ce qui montre qu'un nombre de Weber critique We_c indépendant de μ peut être mis en évidence. De plus, quand l'équilibre dynamique entre la coalescence et la rupture est établi pendant l'opération de foisonnement dans la gamme de conditions opératoires étudiées, on a bien $We = We_c$. Les analyses statistiques montrent que $We_c = 0,37 \pm 0,03$, indépendamment de la vitesse d'agitation, du débit de gaz et de la teneur en PAA. L'accord entre cette valeur et les données expérimentales de We dans la figure III.33 est remarquable si l'on prend en considération l'accumulation des erreurs expérimentales sur les mesures du couple et sur la détermination du d_{32} . En ce qui concerne les mousses sans PAA, nous avons trouvé précédemment que We est presque constant avec $We = 0,30 \pm 0,5$. Ces résultats quantitatifs confirment que dans les mêmes conditions opératoires, We_c est légèrement plus grand avec le PAA, ce qui amène à des valeurs de d_{32} plus grandes pour une même viscosité de matrice sans PAA. Le rôle négatif de l'élasticité de la matrice sur la rupture des bulles est confirmé quantitativement, ce qui donne des bulles 25% plus grandes à μ constante. De plus, le nuage de points autour de We_c moyen avec PAA est bien plus resserré que sans PAA. Ceci est probablement dû à l'effet stabilisant de l'élasticité de la matrice sur les bulles et donc sur l'efficacité de foisonnement. Enfin, un dernier point important est que l'effet de l'élasticité de la matrice semble peu dépendant de la valeur de Wi , car on ne trouve pas de différence significative sur la figure III.33 quand la teneur en PAA est augmentée de 0,01% à 0,05%. Ceci prouve que même à des niveaux d'élasticité très bas ($Wi \approx 0,2$), l'élasticité de la matrice est capable d'influencer l'opération de foisonnement et qu'une augmentation plus importante de ces forces élastiques induit uniquement un léger renforcement des principales tendances induites par une faible élasticité. Ce résultat pourrait être d'une haute importance dans la formulation des aliments.

III.7.3) Analyse du foisonnement en continu des milieux modèles contenant des polysaccharides à l'aide du nombre de Weber

Les résultats de foisonnement obtenu en utilisant des formulations contenant des polysaccharides peuvent être aussi expliqués par l'analyse du nombre de Weber. Cette analyse est cependant limitée aux expériences de foisonnement pour lesquelles le pistonnage n'est pas observé, puisque cette méthode fait l'hypothèse d'une dispersion totale de la phase gaz. Dans la figure III.34, We est tracé en fonction du ratio η_G/μ où η_G est la viscosité de la phase gaz et

μ est la viscosité de procédé. La figure III.34 constitue une présentation classique qui est souvent employée dans la littérature pour décrire le diamètre à l'équilibre d'une bulle ou d'une gouttelette isolée dans un écoulement laminaire parfaitement contrôlé parce qu'elle prend en considération la viscosité des deux phases (Grace, 1982 ; Walstra, 2003), mais nos résultats expérimentaux confirment qu'elle s'applique à la plupart des mousses produites dans ce travail.

Les données prouvent que l'hypothèse $We = We_c$ est valable avec $We_c = 0,3 \pm 0,05$ pour les milieux modèles contenant des WPI, indépendamment de la teneur en polysaccharides et de la viscosité de la matrice. Ceci confirme quantitativement le rôle déterminant sur le d_{32} de la viscosité du procédé mesurée en-ligne pendant le foisonnement. Les valeurs de We_c sont également en accord avec les résultats obtenus dans les sections précédentes.

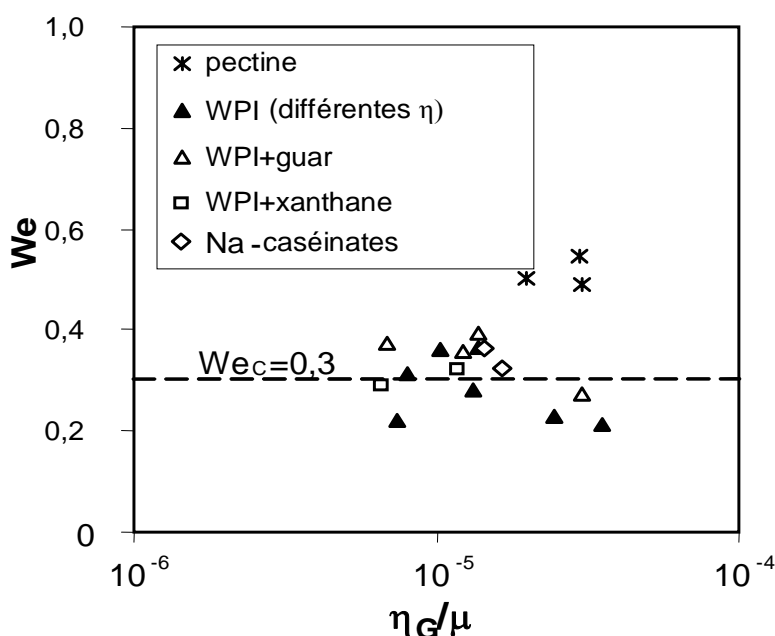


Figure III.34 : Evolution du nombre de Weber laminaire en fonction du rapport des viscosités η_G/μ .

En présence des caséinates (avec et sans pectine), les données sans pistonage donnent des valeurs de We_c semblables à celles obtenues avec des WPI (figure III.34). Ceci est cependant en contradiction avec les résultats de Williams et coll. (1997) sur une gouttelette isolée dans l'eau : ces auteurs ont trouvé des valeurs de We_c plus faibles en présence des WPI qu'avec les caséines, probablement en raison de leur différence de comportement à l'interface gaz-liquide, en particulier leur différence d'élasticité interfaciale. Cependant, dans ce travail, il est cependant probable que cette différence de la viscoélasticité de surface est en partie amortie par la viscosité élevée de la matrice. De même, les résultats expérimentaux prouvent que l'influence de la viscoélasticité de la matrice sur les valeurs de We_c est limitée. Même

avec un fluide viscoélastique (WPI+xanthane), We_c est proche de 0,3, ce qui illustre que l'élasticité influence plus le taux de foisonnement que la taille des bulles. En conclusion, la petite diminution de la taille des bulles quand N augmente résulte vraisemblablement du comportement rhéofluidifiant de la mousse. En effet, la viscosité du procédé μ présente un comportement rhéofluidifiant, ce qui n'est pas étonnant si les mousses sont comparés aux émulsions et aux suspensions. A taux de foisonnement constant, μ dépend donc aussi des interactions bulles-bulles, c.-à-d. par exemple de la taille des bulles parce que la probabilité que deux bulles entre en collision augmente quand d_{32} diminue : par conséquent, les valeurs de μ les plus basses sont reportées dans la formulation contenant de la pectine sans WPI pour laquelle les bulles présentent les valeurs les plus élevées de d_{32} .

Sans l'addition des protéines, seul le foisonnement du milieu modèle contenant la pectine a pu être analysé. Les valeurs de We_c sont plus élevées, comme attendu, ce qui dénote un équilibre dynamique des tailles de bulles qui est déplacé vers la coalescence. Cependant, We_c a une signification différente dans ce cas : il devrait mesurer plutôt la cinétique de la solidification de la matrice, dépendante du temps, qui empêche la coalescence, que l'équilibre aux interfaces. Ceci explique l'influence plus importante de la vitesse d'agitation sur la taille des bulles pour cette matrice. L'analyse fondée sur le nombre de Weber avec une valeur de We_c constante peut cependant décrire d'une manière adéquate cette situation particulière, bien que la valeur critique soit différente de celle obtenue avec les mousses en présence des WPI : We_c est compris entre 0,5 et 0,6 sur la figure III.34 pour le milieu contenant de la pectine sans protéines. Ce résultat confirme que le mécanisme de la stabilisation des bulles diffère avec et sans WPI en présence de la pectine, mais il illustre également la robustesse de l'analyse de nombre de Weber appliquée au procédé de foisonnement en continu.

En conclusion, nos résultats prouvent que le nombre de Weber peut représenter un paramètre prédictif de la qualité des produits foisonnés notamment via la prédiction des tailles de bulles en fonction des conditions opératoires et de la formulation. Ce nombre exige toutefois le plus souvent une incorporation totale de la phase gaz, néanmoins il reste indépendant des conditions opératoires (N et G/L) et de la formulation. Il représente un intérêt considérable pour le passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle.

Chapitre

4

Deuxième Partie

Effet de la géométrie du foisonneur (CF vs RS) sur le foisonnement des milieux modèles

Jusqu'à présent, les travaux réalisés précédemment au sein du LGCB se sont essentiellement focalisés sur l'étude des paramètres opératoires du procédé de foisonnement soit à foisonneur fixé, soit en modifiant le type d'agitateur dans la colonne de foisonnement (CF) (Thakur, 2004). La comparaison des performances de différents foisonneurs, notamment entre CF et l'unité rotor-stator à dents, n'a débuté qu'à partir de 2003 dans le cadre du doctorat de M. Labbafi. Ces travaux n'ont porté pour l'instant que sur deux matières premières : une sauce blanche rhéofluidifiante et un topping de desserts lactés dans le cadre d'un projet de recherche contractuel. A ce jour, tout comme pour l'effet de la formulation avant ce travail, il n'existe pas d'études systématiques sur le choix du dispositif utilisé et sur les propriétés des mousses qui en résulte, bien que les résultats obtenus notamment dans le cadre de la thèse de Labbafi (2006) aient mis en évidence la présence d'interaction entre le choix du dispositif de foisonnement et la formulation sur la dispersion et la stabilisation de la phase gaz pour les deux produits étudiés. Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est de comparer systématiquement les performances de deux dispositifs utilisés au LGCB : une unité rotor-stator (RS) et une colonne agitée à faible entrefer (CF). Pour cela, les milieux modèles reconstitués et simplifiés qui ont été définis précédemment vont être utilisés afin de mieux comprendre les interactions entre les paramètres du procédé et ceux de la formulation. Ils permettront de vérifier l'effet des propriétés rhéologiques de la matrice et celui de l'ajout des polysaccharides en relation avec le type de foisonneur.

Dans cette partie, nous débuterons par une étude comparative des performances de l'échange thermique au sein des deux dispositifs de foisonnement qui nous permettra de déterminer si celui-ci peut jouer un rôle sur les performances de l'opération de foisonnement. Nous présenterons ensuite les résultats comparatifs obtenus lors du foisonnement des milieux modèles en termes de taux de foisonnement, de taille de bulles et de stabilité des mousses formées. Enfin, nous terminerons cette partie par des essais préliminaires de visualisation des phénomènes de coalescence et de rupture qui n'ont porté jusqu'à présent que sur la colonne de foisonnement.

IV.1) Etude du transfert thermique : comparaison entre l'unité rotor-stator et la colonne agitée à faible entrefer

L'objectif est de vérifier que la puissance mécanique dissipée par l'agitation ne produit pas un échauffement du fluide en sortie et que la puissance dissipée par l'écoulement axial du fluide est en général négligeable devant celle de l'agitation mécanique. On rappelle que les foisonneurs étant verticaux et que les fluides étant introduits par le bas, l'échange thermique est effectué en mode co-courant.

IV.1.1) Cas du régime turbulent : expériences mettant en jeu de l'eau

Pour RS, les résultats obtenus ont montré que le coefficient de transfert U augmente avec le débit de fluide entre 30 et 60 mL/min et devient quasiment indépendant du débit au-delà. Cela montre l'absence de limitation par de l'échange par les résistances au transfert thermique à faible débit, c'est-à-dire dans la gamme de débits qui nous intéresse. Côté double enveloppe, la température ne varie pas entre l'entrée et la sortie quels que soient le débit et la vitesse d'agitation. Elle reste voisine de 4°C malgré les pertes thermiques par la paroi extérieure de la double enveloppe, ce qui peut être attribué au débit élevé de fluide caloporteur de l'ordre de 5 L/min, imposé par le cryostat WKL300, par rapport à celui qui circule dans la colonne. Les valeurs de U sont quasiment indépendantes de N dès que le régime turbulent est atteint, c'est-à-dire pour $N \geq 50$ tpm. Le paramètre critique qui nous intéresse est la différence de température (ΔT) entre les deux fluides en sortie. Celle-ci est présentée sur la figure IV.1. La figure IV.1 montre que le ΔT en sortie est quasiment constant ($\approx 5^\circ\text{C}$) à la précision des mesures (1°C), quels que soient Q et N , et qu'il n'y a pas d'échauffement significatif du fluide dans ce cas. On observe tout de même une très légère augmentation lorsque N et Q augmentent, notamment au-delà de 400 tpm et surtout pour $Q=120$ mL/min. Celle-ci peut être attribuée aux frottements mécaniques dans l'unité rotor-stator. En effet, les frottements mécaniques augmentent avec N et représentent une part de plus en plus importante dans le bilan thermique aux valeurs élevées de N .

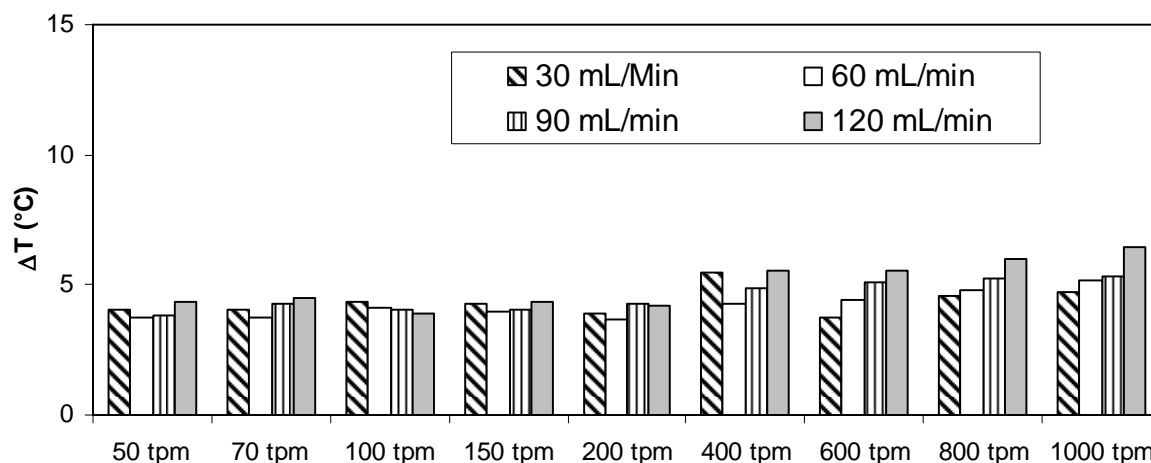


Figure IV.1 : Evolution du ΔT entre les fluides en sortie du foisonneur en fonction du débit et de la vitesse d'agitation pour RS rempli d'eau.

Pour CF, les écarts sont encore plus faibles et U est indépendant à la fois du débit et de la vitesse d'agitation. De même, ΔT entre les deux fluides en sortie reste constant à la précision des mesures, comme le montre la figure IV.2. Ce résultat était attendu puisque les temps de passage sont plus longs dans CF à débit constant et que les frottements mécaniques dus à l'agitation sont toujours négligeables, contrairement à RS.

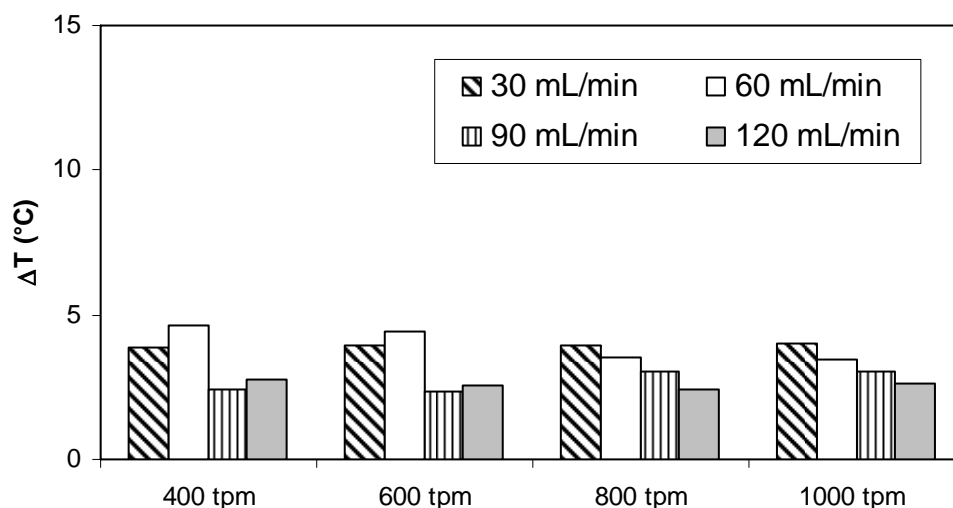


Figure IV.2 : Evolution du ΔT entre les fluides en sortie en fonction du débit et de la vitesse d'agitation pour CF remplie d'eau.

Dans les deux cas, les variations de pression entre l'entrée et la sortie correspondent à l'effet hydrostatique, ce qui confirme que la contribution des frottements est négligeable dans le bilan thermique.

IV.1.2) Cas du régime laminaire : expériences mettant en jeu l'huile HV45

L'huile utilisée a une masse volumique de 1154 kg/m^3 , une viscosité dynamique proche de 5 Pa.s et un C_p de 1530 J/kg/K mesuré par DSC. Pour CF, les tendances sont similaires à celles observées en régime turbulent. Par exemple, la température du fluide dans la double enveloppe ne varie pas entre l'entrée et la sortie. La seule différence est que le ΔT entre les deux fluides en sortie est plus élevée (7 à 8°C), bien qu'il reste indépendant de N et de Q (figure IV.3). Cette augmentation résulte de plusieurs facteurs : tout d'abord parce que le régime d'écoulement est laminaire, mais aussi à cause de la viscosité élevée de l'huile qui rend le transfert de chaleur plus difficile. On peut noter que la perte de charge varie entre $0,5$ et 1 bar , mais que sa contribution au bilan thermique est négligeable. En revanche, la contribution de la puissance mécanique dissipée par l'agitation représente entre 10% et 25% de la chaleur totale échangée dans le foisonneur à 1000 tpm .

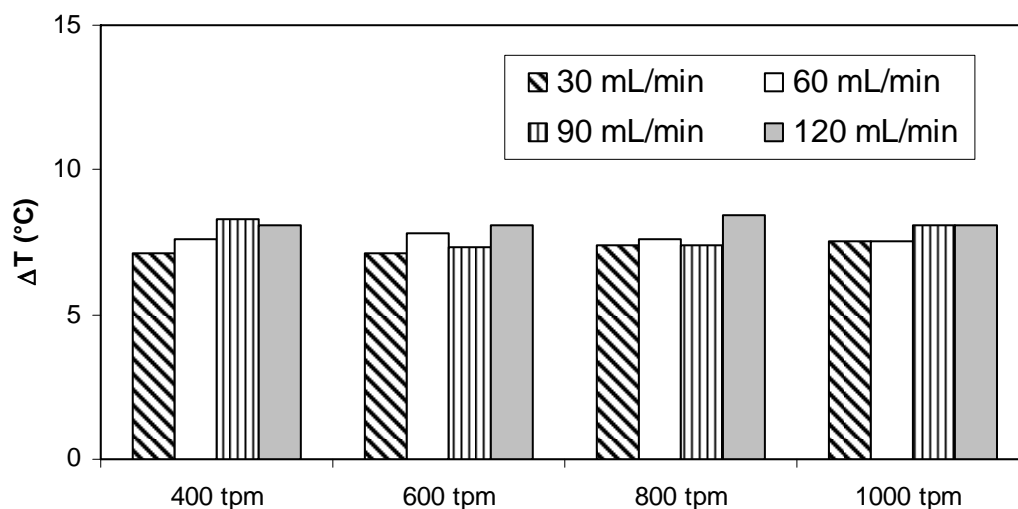


Figure IV.3 : Evolution du ΔT entre les fluides en sortie en fonction du débit et de la vitesse d'agitation pour CF avec l'huile HV45.

Pour RS, les mêmes commentaires que pour CF s'appliquent. On notera que contrairement à l'eau, les ΔT sont significativement différents entre les deux systèmes puisqu'ils sont voisins de 12°C (figure IV.4). La différence de temps de passage entre les

deux dispositifs ne permet pas d'expliquer cet écart de température. En effet, le rapport des volumes utiles étant d'environ trois, un débit de 30 mL/min conduit dans le RS au temps de séjour obtenu dans la CF pour un débit de 90 mL/min. Il faut noter que pour ces deux débits cet écart entre les ΔT subsiste. La capacité d'échange thermique de RS est donc inférieure à celle de CF. Comme en régime turbulent, on note une faible augmentation du ΔT avec la vitesse d'agitation au-delà de 400 tpm, de l'ordre de l'erreur de mesure 1°C. Ce résultat est remarquable si l'on tient compte du fait qu'à 1000 tpm, la puissance dissipée par l'agitation devrait représenter jusqu'à 90% de la chaleur échangée. Les pertes de charge étant un peu plus faibles que dans CF, leur contribution est également négligeable dans le bilan thermique.

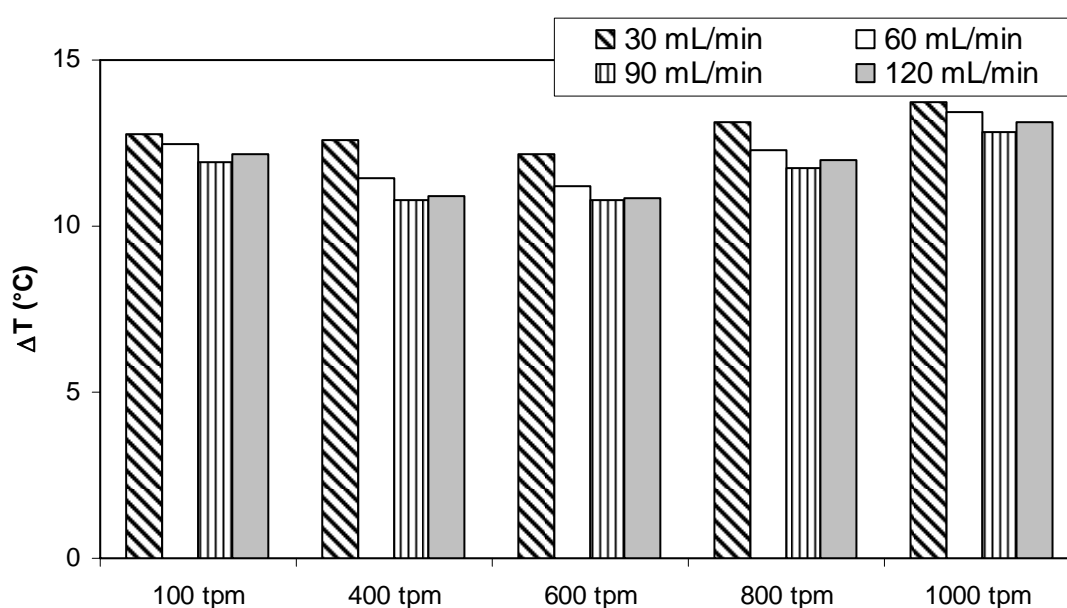


Figure IV.4 : Evolution du ΔT entre les fluides en sortie en fonction du débit et de la vitesse d'agitation pour RS avec l'huile HV45.

Notons que les expériences réalisées sur le foisonnement en continu ont été effectuées à des vitesses d'agitation plus élevées que 1000 tpm, mais sur des fluides moins visqueux, avec des viscosités comprises en général entre 1 et 2 Pa.s, sachant que pour un fluide newtonien la puissance mécanique dissipée est proportionnelle à sa viscosité. En conclusion, on pourra considérer que l'échauffement dû aux frottements mécaniques et à la puissance dissipée par l'agitation dans le fluide ne produit pas d'échauffement significatif pendant les expériences de foisonnement en continu ni dans CF ni dans RS.

IV.2) Foisonnement des milieux modèles : comparaison entre une unité rotor-stator et une colonne agitée à faible entrefer

Dans cette partie nous allons nous intéresser à la comparaison des performances des deux dispositifs de foisonnement en continu en termes d'efficacité de foisonnement, de réduction des tailles de bulles et de stabilité des mousses. Dans les deux foisonneurs, la vitesse d'agitation a été variée, entre 200 tpm et 1600 tpm, et le rapport des débits de gaz et de liquide étudié se situe entre 10/30 et 30/30 (mL/min)/(mL/min). Ceci permet d'obtenir des valeurs de taux de foisonnement en sortie qui varient entre 33% et 100%. La matrice modèle choisie est un sirop de glucose (1 Pa.s) contenant 2% (p/v) de protéines sériques.

IV.2.1) Influence du dispositif de foisonnement sur l'incorporation de la phase gaz pour un rapport G/L constant

L'influence du choix du dispositif de foisonnement sur l'incorporation du gaz sera étudié à l'aide de la valeur de l'efficacité de foisonnement pour les mêmes débits de gaz et de liquide dans les deux dispositifs dans un premier temps, et pour un même temps de passage dans les deux dispositifs dans un deuxième temps tout en conservant le même rapport G/L.

IV.2.1.1) Comparaison de l'efficacité de foisonnement à débit constant

Les résultats expérimentaux montrent que dans les deux dispositifs et pour $G/L = 10/30$, une incorporation totale du gaz avec un taux de foisonnement de 33% est atteinte, notamment entre 800 et 1200 tpm (figure IV.5). Néanmoins, dans la colonne de foisonnement CF et à faible vitesse d'agitation (entre 200 et 600 tpm), l'efficacité de foisonnement est comprise entre 92% et 94% et Eff atteint 100% uniquement quand N est supérieure à 600 tpm. A l'inverse, dans le rotor-stator RS, l'incorporation totale du gaz n'est pas atteinte uniquement lorsque $N = 1600$ tpm où Eff est proche de 82%. Ces résultats démontrent qu'il est plus difficile d'incorporer la totalité de la phase gaz dans CF à faible vitesse d'agitation, tandis que c'est le cas dans RS pour des vitesses d'agitation élevées (Figure IV.5).

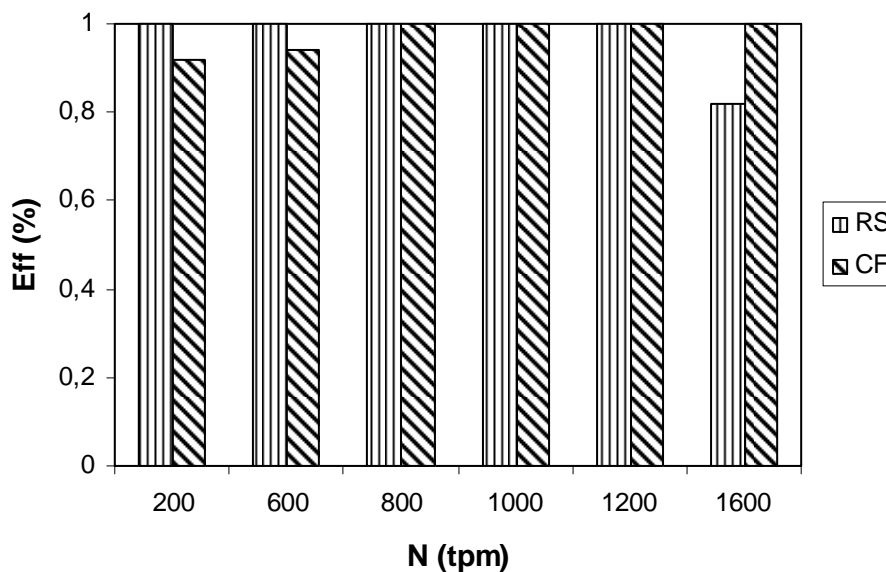


Figure IV.5 : Evolution de l'efficacité de foisonnement du milieu modèle dans les dispositifs CF et RS pour $G/L = 10/30$ en fonction de la vitesse d'agitation.

IV.2.1.2) Comparaison de l'efficacité de foisonnement pour un même temps de passage

Dans le but de comprendre l'influence du temps de passage sur l'incorporation du gaz dans les deux dispositifs, les débits de gaz et de liquide sont augmentés dans CF de manière à conserver un rapport G/L de 10/30. Les résultats montrent que l'incorporation totale de la phase gaz est obtenue dans CF à faible vitesse d'agitation (figure IV.6). Ceci est comparable à ce qui est obtenu dans le dispositif RS dans les mêmes conditions opératoires. Néanmoins, lorsque la vitesse d'agitation dépasse 600 tpm dans CF, l'incorporation totale du gaz devient difficile et l'efficacité de foisonnement est réduite à 73% pour 800 tpm, puis à 36% pour 1000 tpm. Ces résultats démontrent que dans la colonne CF, quand le temps de passage diminue, l'incorporation de la phase gaz devient de plus en plus difficile quand la vitesse d'agitation est supérieure à 600 tpm. Ainsi, il semble que des temps de passage plus longs favorisent l'incorporation du gaz. La comparaison entre les deux dispositifs de foisonnement pour le même temps de passage montre que l'incorporation totale du gaz est obtenue dans le dispositif RS même pour des vitesses d'agitation élevées, alors que ceci n'est pas le cas dans CF pour les mêmes vitesses d'agitation au même temps de passage (figure IV.6).

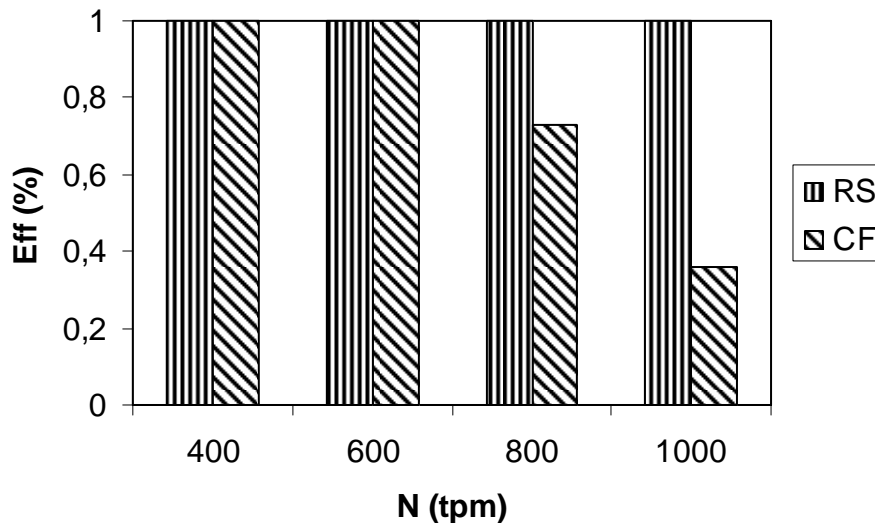


Figure IV.6 : Evolution de l'efficacité de foisonnement du milieu modèle dans les dispositifs CF et RS pour le même temps de passage en fonction de la vitesse d'agitation.

IV.2.2) Influence du dispositif de foisonnement sur la taille et la distribution des tailles de bulles pour un rapport G/L constant

IV.2.2.1) Comparaison de la taille et la distribution des tailles de bulles à débit constant

En ce qui concerne les diamètres moyens et la distribution des tailles de bulles, les résultats montrent que dans le dispositif RS, les diamètres moyens des bulles sont plus grands que dans CF, notamment à faible vitesse d'agitation (tableau IV.1). En revanche, cette différence diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le milieu modèle, les diamètres des bulles semblent atteindre leur valeur minimale quand la vitesse d'agitation dépasse 1000 tpm. La différence entre les diamètres moyens obtenus dans les deux dispositifs peut être expliquée par le fait que la vitesse de cisaillement maximale est plus élevée dans la colonne que dans RS à cause de l'entrefer pale-paroi plus faible dans la colonne CF (1 mm) par rapport à RS (2,5 mm). En effet, les deux dispositifs présentent la même constante de cisaillement K_s et donc le même cisaillement moyen. Ainsi, il semble que la vitesse de cisaillement maximale bien que localisée au niveau des pales d'agitation dans la colonne CF, elle gouverne la rupture et donc détermine le diamètre moyen obtenu dans le produit foisonné. En ce qui concerne la distribution des tailles de bulles, les résultats montrent que dans les deux dispositifs de foisonnement, les distributions des tailles

sont toujours monomodales et qu'au-delà de 200 tpm, la vitesse d'agitation n'influence plus la largeur des distributions.

Tableau IV.1 : Résumé des valeurs des diamètres moyens d_{32} et des largeurs des distributions des tailles de bulles (σ) obtenues dans les deux dispositifs pour $G/L = 10/30$.

N (tpm)	RS		CF	
	d_{32} (μm)	σ (μm)	d_{32} (μm)	σ (μm)
200	53	17	30	9
400	22	5	19	5
600	28	7	15	4
800	27	6	14	3
1000	25	6	14	3
1200	19	5	13	5
1600	18	4	16	3

IV.2.2.2) Comparaison de la taille et la distribution des tailles de bulles à temps de passage constant

Les résultats expérimentaux montrent que si le temps de passage joue un rôle clé sur l'incorporation de la phase gaz, il n'a pas d'influence significative sur le diamètre moyen des bulles. Pour le même temps de passage dans la colonne CF et le dispositif RS, les diamètres moyens de bulles restent bien inférieurs dans CF que dans RS. Ceci confirme le rôle clé de la vitesse de cisaillement maximale sur la rupture des bulles. De même, les distributions des tailles de bulles restent plus larges dans RS que dans CF (figure IV.7).

IV.2.3) Influence du dispositif de foisonnement en fonction du rapport G/L

Dans cette partie, le débit de gaz est augmenté de 10 à 20, puis à 30 mL/min à débit de liquide fixé. Le but est de comprendre l'influence du choix du dispositif de foisonnement lorsque la fraction volumique de gaz qu'on souhaite incorporée est plus importante.

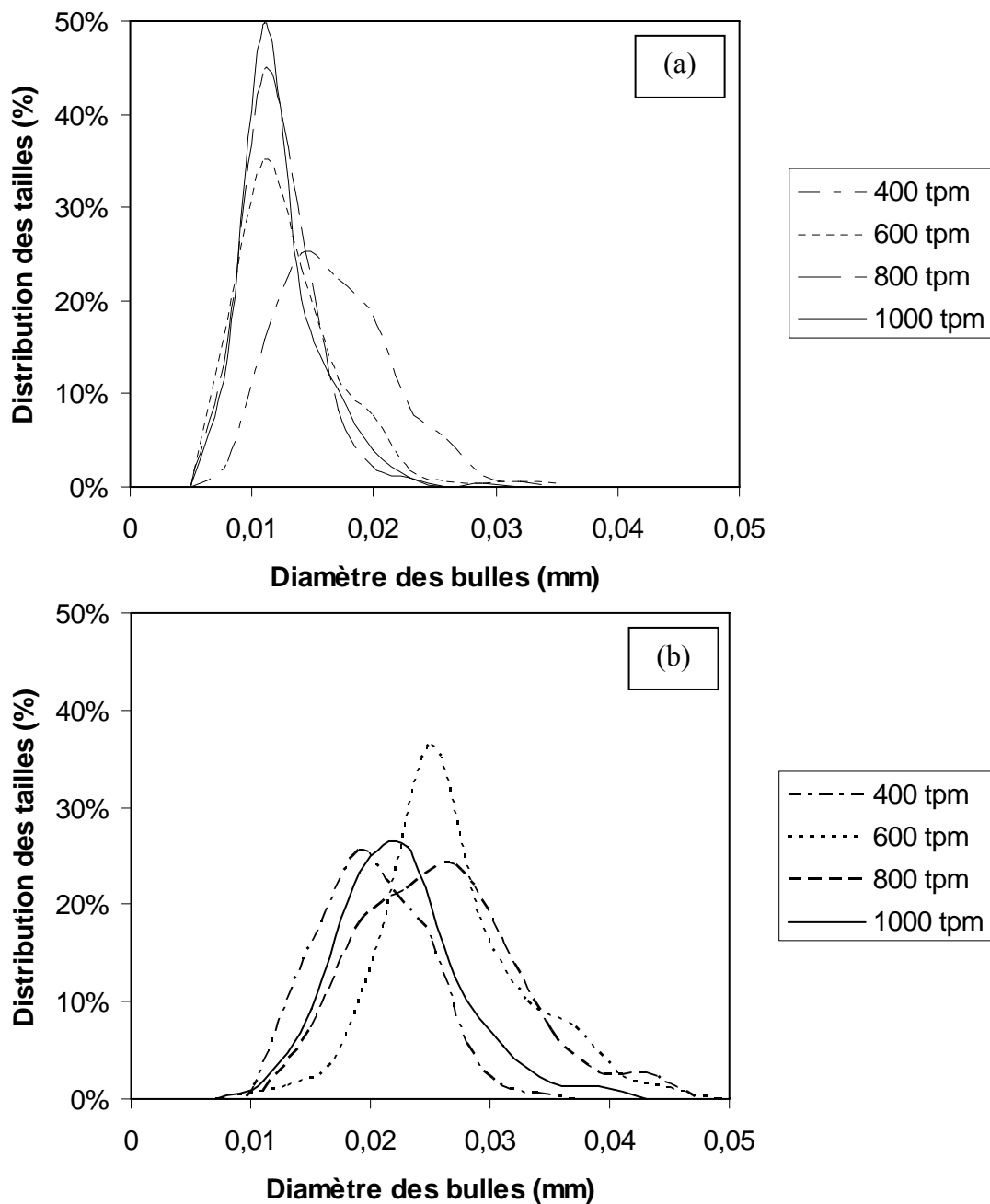


Figure IV.7 : Evolution des distributions des tailles de bulles obtenues dans les mousses dans RS et CF pour un même temps de passage.

IV.2.3.1) Etude de l'évolution de l'efficacité de foisonnement en fonction du rapport G/L

Les résultats sur l'incorporation de la phase gaz montrent que lorsque la fraction volumique de gaz est de 40% ($G/L = 20/30$), il est encore possible d'incorporer toute la phase gaz dans la matrice en utilisant les deux dispositifs de foisonnement (tableau IV.2). Néanmoins, l'incorporation totale du gaz est plus difficile à atteindre dans RS pour des

vitesses d'agitation supérieures à 1000 tpm. Ceci confirme les résultats obtenus pour une plus faible fraction volumique de gaz de 25% ($G/L = 10/30$). De plus, quand la fraction volumique de gaz est doublée ($G/L = 30/30$), la tendance observée ci-dessus persiste aux vitesses d'agitation élevées. En ce qui concerne CF, il est encore plus difficile d'obtenir une incorporation totale de la phase gaz, mais cette fois-ci aux faibles vitesses d'agitation (entre 200 et 600 tpm). Encore une fois, ces résultats confirment ce qui est obtenu précédemment pour un faible rapport $G/L = 10/30$, mais la tendance est accentuée à G/L croissant. Ainsi, quand la fraction volumique de gaz est doublée ($G/L = 30/30$), l'incorporation totale du gaz n'est pas atteinte à faible vitesse d'agitation, mais également à des vitesses d'agitation supérieures à 800 tpm, probablement parce que la coalescence commence à se manifester dans ces conditions. Ces résultats démontrent l'importance du choix du dispositif de foisonnement sur l'incorporation de la phase gaz (tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Evolution de l'efficacité de foisonnement dans les dispositifs de foisonnement RS et CF pour $G/L = 20/30$ et $G/L = 30/30$ en fonction de la vitesse d'agitation.

G/L (mL/min)	N (tpm)	Eff (%)	
		RS	CF
20/30	200	100	86
	400	100	86
	600	100	85
	800	100	100
	1000	100	100
	1200	97	100
	1600	72	100
30/30	200	100	89
	400	94	75
	600	100	100
	800	100	100
	1000	100	62
	1200	86	79
	1600	68	42

IV.2.3.2) Comparaison de la taille et la distribution des tailles de bulles

Les résultats sur la taille des bulles montrent encore une fois que la tendance générale est d'obtenir des diamètres moyens de bulles plus faibles dans CF que dans RS. Néanmoins, le tableau IV.3 montre que cette tendance devient moins marquée quand la fraction volumique de gaz augmente. Il est clair que quand la fraction volumique de gaz est de 50% ($G/L = 30/30$), il n'y a pas de différences significatives entre les diamètres des bulles et des largeurs

des distributions des tailles pour les deux dispositifs. Il semble que si le dispositif de foisonnement joue un rôle clé dans l'incorporation de la phase gaz, notamment à fraction volumique de gaz élevée, ce rôle est moins important en ce qui concerne la taille et la distribution des tailles de bulles particulièrement lorsque G/L est élevé.

Tableau IV.3 : Evolution des diamètres moyen (d_{32}) et des largeurs des distributions de bulles (σ) dans les deux dispositifs de foisonnement RS et CF en fonction de la vitesse d'agitation.

G/L (mL/min)	N (tpm)	RS		CF	
		d_{32} (μm)	σ (μm)	d_{32} (μm)	σ (μm)
20/30	200	46	12	35	10
	400	27	7	19	5
	600	21	5	15	3
	800	15	4	18	5
	1000	15	4	14	3
	1200	19	5	13	6
	1600	17	4	14	6
30/30	200	29	9	26	7
	400	24	8	25	7
	600	20	5	14	3
	800	19	4	15	3
	1000	18	4	16	4
	1200	18	5	13	3
	1600	18	4	16	4

IV.2.4) Influence du choix du dispositif de foisonnement sur la stabilité des mousses

Les résultats sur la stabilité des mousses sont illustrés par le tableau IV.4. Le principal mode de déstabilisation étant le crémage, la stabilité peut être estimée au cours du stockage dans une éprouvette en rapportant la hauteur de fluide aéré au cours du temps à la hauteur initiale de mousse. D'après ce tableau, il est clair que la stabilité des mousses n'est pas significativement influencée par le dispositif de foisonnement lorsque la fraction volumique de gaz est faible. Dans les deux dispositifs, le critère passe de 100% à 31% pour RS et à 36% pour CF en 24 heures. Ainsi, la stabilité des mousses ne dépend ni du dispositif, ni du temps de passage quand la fraction volumique de gaz est faible ($G/L=10/30$), même si les diamètres des bulles sont différents. Cela s'explique par le fait que les taux de foisonnement étant très proches, l'effet de gêne stérique entre les bulles est le principal mécanisme de stabilisation.

En revanche, quand la fraction volumique de gaz augmente ($G/L = 20/30$), même si la stabilité des mousses diminue de façon identique dans les deux dispositifs, au bout de 24 heures, le critère vaut 59% dans RS et 64% dans CF. Les mousses obtenues dans la colonne

semblent donc plus stables que celles obtenues dans RS. Ces résultats sont confirmés quand la fraction volumique du gaz augmente davantage pour $G/L = 30/30$. Dans ces conditions, la stabilité des mousses chute de 100% à 66% dans RS tandis qu'elle passe de 100% à 81% dans la CF en 24 heures. Il semble que les mousses obtenues dans la CF présente une meilleure stabilité que celles obtenues avec le dispositif RS notamment lorsque la fraction volumique du gaz est importante. Ceci souligne l'influence du dispositif de foisonnement sur la stabilité des mousses (tableau IV.4). Cette différence observée lorsque le rapport G/L augmente est difficile à expliquer puisque toutes les mousses testées ont été obtenues avec une efficacité de foisonnement de 100% et que les écarts entre les diamètres moyens s'atténuent lorsque le rapport G/L augmente. Une explication possible est la différence de temps de passage qui peut modifier la formation des membranes protéiques, sans pour autant pouvoir confirmer cette hypothèse à l'heure actuelle.

Tableau IV.4 : Evolution de la stabilité des mousses sur 24 heures à la sortie des deux dispositifs de foisonnement RS et CF en se fondant sur l'évolution de la hauteur de liquide aéré sur la hauteur initiale de l'échantillon exprimée en pourcentage.

	Temps (heure)	G/L = 10/30	G/L = 20/30	G/L = 30/30
RS	0	100%	100%	100%
	4	90%	93%	95%
	8	79%	87%	89%
	12	68%	80%	83%
	16	57%	73%	77%
	20	46%	66%	72%
	24	36%	59%	66%
CF	0	100%	100%	100%
	4	89%	94%	97%
	8	77%	88%	94%
	12	66%	82%	90%
	16	54%	76%	87%
	20	43%	70%	84%
	24	31%	64%	81%

IV.2.5) Analyse des résultats obtenus par les deux dispositifs de foisonnement à l'aide du nombre de Weber

Les valeurs du nombre de Weber laminaire obtenues pour différentes conditions opératoires pour RS sont tracées sur la figure IV.8 en fonction du rapport $1/\mu$. Cette figure peut être comparée à la figure III.33 qui montre des courbes similaires pour CF. Les résultats montrent que les valeurs de We sont indépendantes des conditions opératoires (N et G/L) car We fait intervenir μ qui varie en fonction de N et We reste constant.

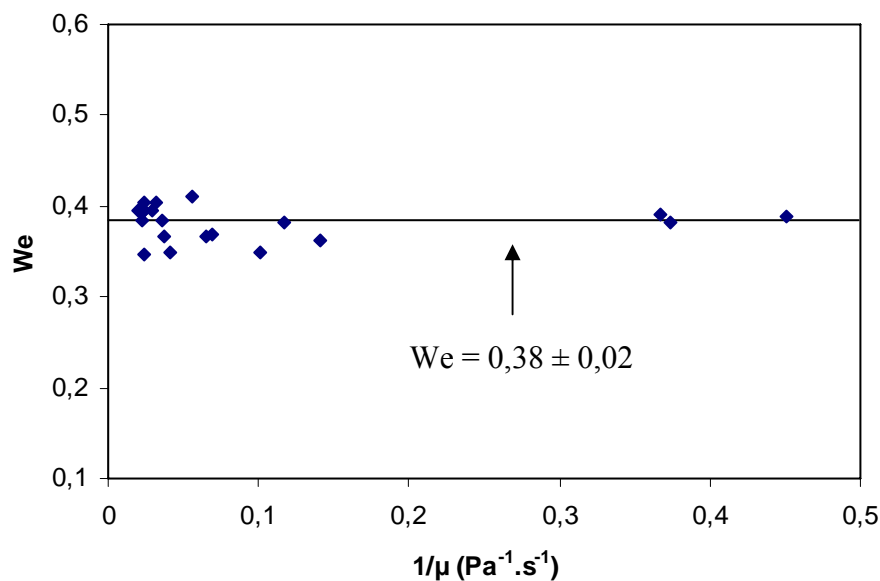


Figure IV.8 : Evolution des valeurs du nombre de Weber dans le dispositif RS pour l'ensemble des conditions opératoires : $200 \text{ tpm} \leq N \leq 1600 \text{ tpm}$ et G entre 10 et 30 mL/min.

La valeur moyenne de We pour RS, $0,38 \pm 0,2$, est proche mais supérieure à celle obtenue sur CF qui est plus proche de 0,30. Cela est en accord avec le fait que les diamètres moyens des bulles sont plus élevés dans RS que dans CF, alors que les deux dispositifs ont la même constante de cisaillement K_S . On peut considérer que cet écart reste faible si l'on tient compte de la différence de géométrie des deux dispositifs.

En conclusion, l'analyse fondée sur le nombre adimensionnel de Weber peut être appliquée aux deux dispositifs.

IV.2.6) Influence du choix du dispositif de foisonnement sur la rhéologie des mousses

Dans le but d'étudier l'influence du dispositif de foisonnement sur la rhéologie des mousses produites, le débit de gaz a été varié entre 10 et 30 mL/min afin de faire varier la

fraction volumique de la phase gaz. De plus, la viscosité de la phase continue a été ajustée entre 1,5 et 2,0 Pa.s en modifiant la quantité de sirop de glucose déshydraté.

Les mesures rhéologiques ont montré que les mousses présentent un comportement rhéofluidifiant avec un plateau newtonien à faible vitesse de cisaillement. Pour les gammes de débits de gaz et de viscosités de phase continue à 25°C étudiées, la viscosité de la mousse (η_m) sur le plateau newtonien a pu être modélisée à l'aide de la relation de Quemada (2006) proposée initialement pour des milieux modèles contenant des particules sphériques solides :

$$\eta_m = \eta \cdot \left[1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}} \right]^{-q} \quad (R^2 = 0,9430) \quad (IV.1)$$

avec $q=2$ et $\varepsilon_{\max}=0,64$. Cette relation est applicable quel que soit le dispositif de foisonnement. D'après cette relation, d_{32} n'influence pas la rhéologie des mousses car η_m ne dépend pas du diamètre moyen des bulles mais de la fraction volumique de gaz (figure IV.9).

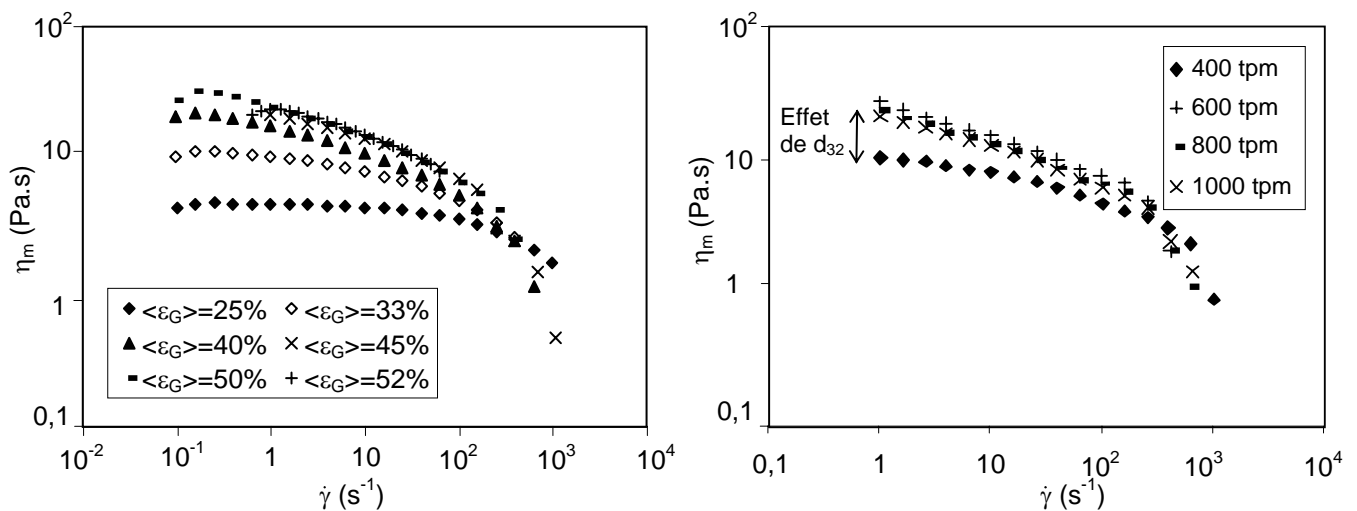


Figure IV.9 : Courbes d'écoulement des mousses prélevées en sortie de foisonneur en fonction du taux de gaz sur une mousse formée avec CF à 800 tpm (a) et en fonction de la vitesse d'agitation à $\langle \varepsilon_G \rangle = 33\%$ fixé (b).

IV.2.7) Effet croisé du dispositif et de la viscoélasticité

Pour chiffrer l'influence de la viscoélasticité, nous avons utilisé des milieux modèles contenant 0,01% (p/v) de polyacrylamide. En ce qui concerne l'efficacité de foisonnement, on rappelle que cette formulation permettait une incorporation totale de la phase gaz dans la colonne de foisonnement quelle que soit la vitesse d'agitation entre 400 et 1600 tpm et le débit de gaz entre 10 et 30 mL/min. Le fait de passer au dispositif RS ne change en rien la capacité de cette formulation à toujours incorporer la totalité de la phase gaz quelles que

soient les conditions opératoires, excepté pour une seule situation (pour $N = 400$ tpm et $G/L = 30/30$) où $\text{Eff} = 96\%$. Ceci prouve encore une fois le rôle prédominant de la formulation sur l'incorporation de la phase gaz. En d'autres termes, le choix du dispositif n'influence pas ou peu l'incorporation du gaz et c'est la composition du milieu viscoélastique qui détermine la quantité de gaz incorporée. Concernant la taille des bulles, les résultats sur le d_{32} ont montré une différence significative entre les deux dispositifs pour N entre 400 et 800 tpm ; au-delà de cette vitesse, il n'y avait plus de différence entre la taille des bulles dans les deux dispositifs. On rappelle que les mousses produites dans la colonne pour N entre 400 et 800 tpm contenaient des bulles dont le diamètre variait entre 32 et 35 μm , tandis que pour les mêmes conditions dans RS, le diamètre des bulles ne dépassait pas 24 μm . Il faut noter que ces résultats concernent un faible débit de gaz ($G/L = 10/30$). Lorsque le débit de gaz passe à 30 mL/min, il n'y a plus de différence entre les deux dispositifs concernant la taille des bulles qui reste autour de 18 μm .

Enfin, en ce qui concerne la consommation d'énergie, les tendances ne changent pas en fonction de la formulation ; la consommation d'énergie totale ou transmise au fluide est toujours significativement plus importante dans CF que dans RS. De plus, l'analyse de Weber montre que ce nombre reste constant autour de 0,3 et indépendant des conditions opératoires et du dispositif de foisonnement.

IV.2.8) Effet croisé du dispositif et des interactions protéines-polysaccharides et WPI-gélatine

Dans le but de confirmer que c'est bien la formulation qui joue le rôle principal dans l'opération de foisonnement, notamment pour l'incorporation de la phase gaz, d'autres milieux modèles contenant les trois polysaccharides utilisés précédemment et de la gélatine en présence des WPI ont été utilisés dans le RS et comparés aux résultats obtenus dans la colonne CF.

Tout d'abord, en ce qui concerne le milieu contenant du guar, encore une fois l'incorporation totale du gaz est atteinte dans les deux dispositifs quelle que soit la vitesse d'agitation. Il n'y a donc pas de différence entre les deux dispositifs, sauf à 400 tpm où $\text{Eff} = 79\%$ dans CF et 100% dans RS. Le diamètre des bulles reste plus grand dans RS autour de 25 μm vs. 15 μm dans CF. Pour le milieu contenant du xanthane, on observe une tendance différente par rapport à CF concernant l'incorporation du gaz. On rappelle que l'incorporation du gaz était difficile dans CF pour ce milieu, Eff passait de 61% à 21% lorsque N était

augmentée de 400 à 1200 tpm et qu'au-delà, le phénomène de pistonnage survenait. Dans RS, Eff est égal à 82% pour 400 tpm et augmente jusqu'à 100% pour des vitesses supérieures. En ce qui concerne la taille des bulles, la tendance est toujours la même, c'est-à-dire un diamètre moyen plus élevé dans RS ($d_{32} = 25 \mu\text{m}$) que dans CF ($d_{32} = 13 \mu\text{m}$). Enfin, pour les milieux contenant la pectine, aucune différence n'a été observée entre les deux dispositifs pour l'incorporation du gaz (Eff = 100%) quelles que soient les conditions opératoires. De même, la taille des bulles reste plus élevée dans RS ($d_{32} = 23 \mu\text{m}$) que dans CF ($d_{32} = 15 \mu\text{m}$).

Enfin, en ce qui concerne les milieux modèles contenant 2% de WPI et 0,25% de gélatine, dans ce cas aussi la comparaison entre les deux dispositifs montre que c'est bien la formulation qui joue un rôle prépondérant sur le foisonnement. L'incorporation de la phase gaz était toujours totale dans les deux dispositifs quelle que soit la vitesse d'agitation pour $G/L = 10/30$. La taille des bulles était plus grande dans RS car $d_{32} = 17 \mu\text{m}$ alors qu'il est autour de $12 \mu\text{m}$ dans CF. Toutefois, il faut noter que la différence entre la taille des bulles est moins significative dans ce cas en comparaison avec les formulations précédentes.

Quelle que soit la formulation, les courbes d'énergie consommée sont similaires à celles observées précédemment avec une consommation toujours plus importante dans CF que pour RS. De plus, le fait de changer de formulation ne remet pas en cause la fiabilité du nombre de Weber en tant que paramètre prédictif, ce qui était attendu si l'on se base sur les résultats du chapitre III.

IV.2.9) Comparaison de la consommation énergétique entre les deux dispositifs

Tout d'abord, il faut mentionner la distinction que nous allons faire entre l'énergie totale consommée par le dispositif de foisonnement de l'énergie transmise au fluide pendant le foisonnement. En effet, la première tient compte, en plus de l'énergie transmise au fluide, des frottements mécaniques liés au dispositif et à la géométrie des pales. Dans les deux cas, la puissance mécanique P est calculée à partir de la relation $P \approx 2\pi NC$. La distinction entre l'énergie totale consommée et celle transmise au fluide provient du fait que deux valeurs différentes du couple sont utilisées. Pour le calcul de l'énergie totale, il s'agit du couple mesuré directement, alors que pour le calcul de l'énergie transmise au fluide, la valeur du couple mesuré à vide est soustraite à celle du couple mesuré pendant le foisonnement. Ensuite, l'énergie dissipée (E) est estimée dans les deux cas à l'aide de la relation suivante :

$$E = P \cdot \frac{V}{L(1 + \Phi)} \quad (\text{IV.2})$$

où V est le volume utile du foisonneur, L le débit volumique de liquide et Φ le taux de foisonnement.

Les résultats expérimentaux montrent que l'énergie transmise au fluide dans RS est plus faible que celle transmise au fluide dans CF, quelles que soient les conditions opératoires N et G/L (figure IV.10). De plus, au sein du même dispositif de foisonnement, l'énergie transmise au fluide reste quasiment indépendante de la fraction volumique de gaz, ce qui était espéré puisque nous avons utilisé le débit de mousse dans l'équation IV.2. Ainsi, la puissance à fournir par m^3 de mousse formée reste constante quand on passe d'un rapport $G/L = 10/30$ à $30/30$. En revanche, la consommation d'énergie augmente avec de la vitesse d'agitation, comme cela était attendu. Les variations sont similaires pour CF et pour RS (figure IV.10).

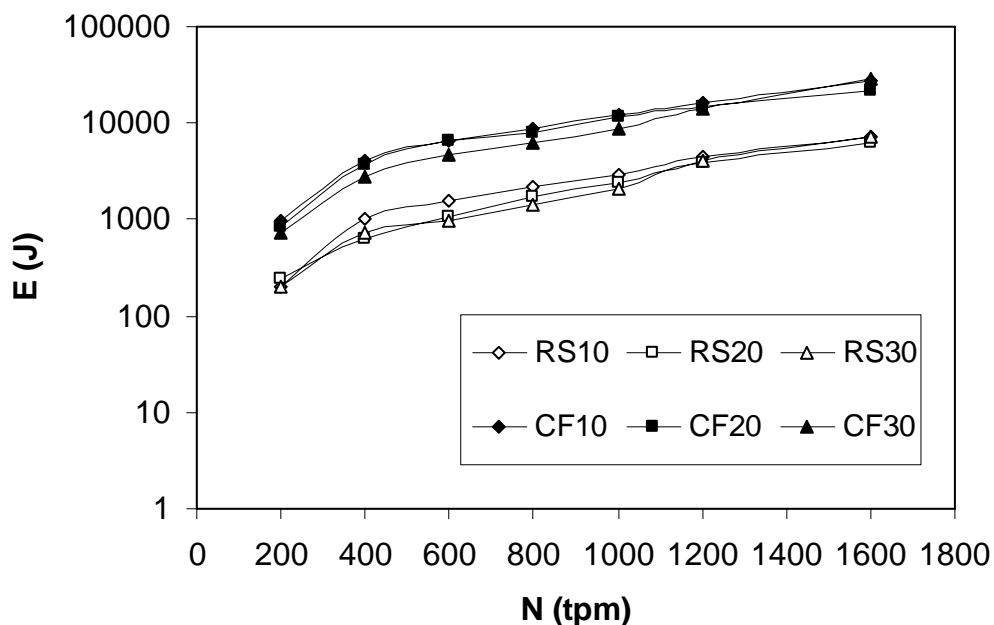


Figure IV.10 : Evolution de l'énergie transmise au fluide dans les deux dispositifs RS et CF en fonction de la vitesse d'agitation et du rapport G/L . RS10 = dispositif RS pour $G/L = 10/30$, CF10 = dispositif CF pour $G/L = 10/30$, RS20 = dispositif RS pour $G/L = 20/30$, etc.

Les résultats concernant l'énergie totale consommée par le dispositif de foisonnement montrent que la consommation d'énergie est toujours plus importante dans CF que dans RS, même si l'écart est plus faible que sur l'énergie transmise au fluide car les frottements mécaniques sont plus importants dans RS que dans CF (figure IV.11). Cette différence est également moins importante à faible vitesse d'agitation, mais elle devient de plus en plus importante, surtout lorsque N est supérieure à 800 tpm. Ces résultats prouvent que CF consomme bien plus d'énergie pour obtenir les mêmes résultats en termes d'incorporation de

la phase gaz, même si l'on tient compte des frottements mécaniques. La consommation totale de l'énergie est également quasiment indépendante de la fraction volumique du gaz au sein du même dispositif de foisonnement pour la même raison que précédemment.

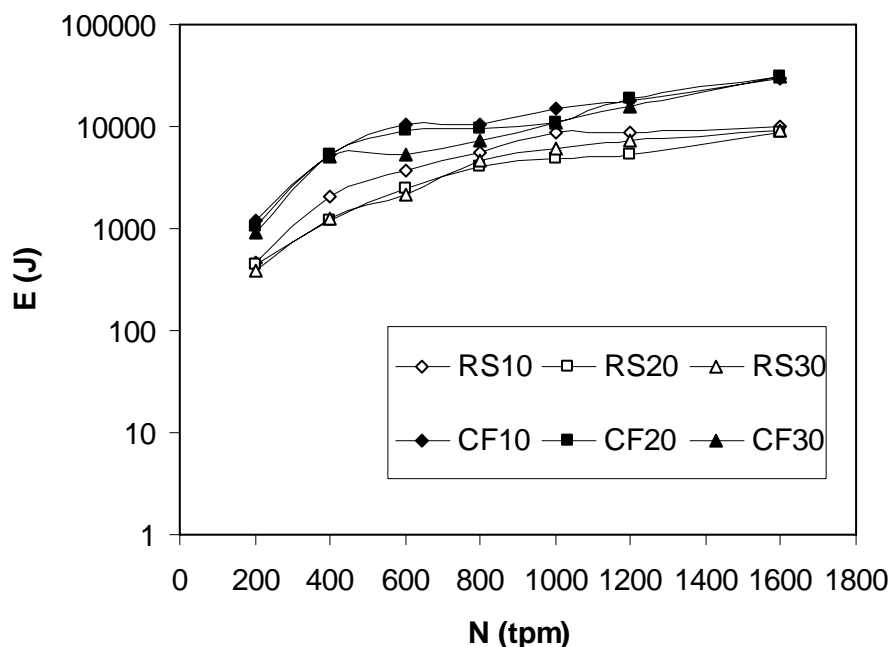


Figure IV.11 : Evolution de la consommation totale d'énergie dans les deux dispositifs RS et CF en fonction de la vitesse d'agitation et du rapport G/L. RS10 = dispositif RS pour G/L = 10/30, CF10 = dispositif CF pour G/L = 10/30, RS20 = dispositif RS pour G/L = 20/30 etc.

Néanmoins, il faut mentionner que la taille des bulles reste en général bien plus faible dans CF que dans RS. Ainsi, le choix du dispositif dépend non seulement de la quantité de gaz que l'on souhaite incorporer, pour laquelle RS semble le mieux adapté, mais aussi de la microstructure désirée pour laquelle CF permet d'obtenir des mousses très stables contenant des bulles de très faibles diamètres ($\approx 15 \mu\text{m}$).

IV.2.10) Conclusions sur l'étude comparative

En conclusion, les résultats obtenus ont démontré l'influence de la technologie sur l'opération de foisonnement en continu dans certains cas. Pour les conditions opératoires et la formulation utilisées, la dispersion de gaz semble plus facile dans l'unité rotor-stator que dans la colonne de foisonnement, notamment pour les taux de foisonnement élevés (100%). Dans ce système, une vitesse d'agitation trop élevée nuit cependant au foisonnement, alors que ce

sont plutôt les faibles vitesses qui sont défavorables pour CF. En revanche, CF permet d'atteindre des tailles de bulles plus faibles, notamment à faible vitesse d'agitation, mais cet avantage disparaît à vitesse plus élevée. Cela provient vraisemblablement du fait que la colonne transmet plus d'énergie au fluide à vitesse d'agitation égale, bien que cela se fasse au prix d'une consommation d'énergie totale plus élevée, et ce malgré une dissipation par frottements mécaniques plus importante dans l'unité rotor-stator. De plus, si les mousses avec un taux de foisonnement de 100% sont plus difficiles à produire dans CF, elles présentent une stabilité dans le temps plus élevée. Enfin, l'analyse dimensionnelle fondée sur le nombre de Weber, utilisée précédemment sur la colonne de foisonnement, a été généralisée au rotor-stator. Elle confirme l'existence d'un nombre de Weber critique, indépendant des conditions opératoires et qui est proche de 0,3. En conséquence, le choix d'une unité de foisonnement et de ses conditions opératoires dépend des propriétés recherchées en termes de taux de foisonnement, de stabilité, ainsi que de taille et de distribution des tailles de bulles. Pour l'instant, seule une comparaison expérimentale semble à même de permettre un tel choix. Dans ce cas, le critère énergétique, souvent, ignoré, peut également être discriminant. Toutefois, il faut bien mettre l'accent que même si la technologie influence le foisonnement, c'est la formulation qui semble jouer le rôle clé dans la dispersion et la stabilisation de la phase gaz.

IV.3) Essais préliminaires de visualisation de l'effet de l'agitateur sur la rupture et de la coalescence dans CF

L'objectif prioritaire de cette étude est de démontrer les potentialités des techniques de visualisation pour décrire qualitativement la dynamique de la rupture et de la coalescence des bulles dans les milieux modèles visqueux à base de sirop de glucose avec pour finalités la mise en évidence du mode de rupture des bulles en présence de protéines et de l'influence des propriétés des agents de surface.

Les essais préliminaires de visualisation par caméra semi-rapide réalisés en collaboration avec le LASMEA ont prouvé la faisabilité de cette approche aux faibles fractions volumiques de gaz ($G/L=10/30$) et à de faibles vitesses d'agitation. Ils ont tout d'abord montré que le fritté n'assure pas une bonne dispersion primaire du gaz et qu'il n'y a vraisemblablement pas de différence entre les grosses bulles primaires formées dans CF avec le fritté et celles que l'on obtient par un orifice unique dans RS.

L'analyse des images pendant la dispersion montre que la grosse bulle primaire, d'une taille supérieure au centimètre, rencontre la base des pales et elle est soit divisée en plusieurs bulles, deux voire plus (figure IV.12), soit passer directement entre les pales en évitant l'entrefer. Dans ce dernier cas, la coalescence en ligne est favorisée et la situation qui vient d'être décrite se reproduit plus haut sur le deuxième mobile. Seules les petites bulles peuvent passer dans l'entrefer pale-paroi et il est donc nécessaire que la bulle primaire soit divisée pour que cela se produise car, dans le cas contraire, les bulles suivent une trajectoire préférentielle entre les pales sous l'effet des forces de poussée.

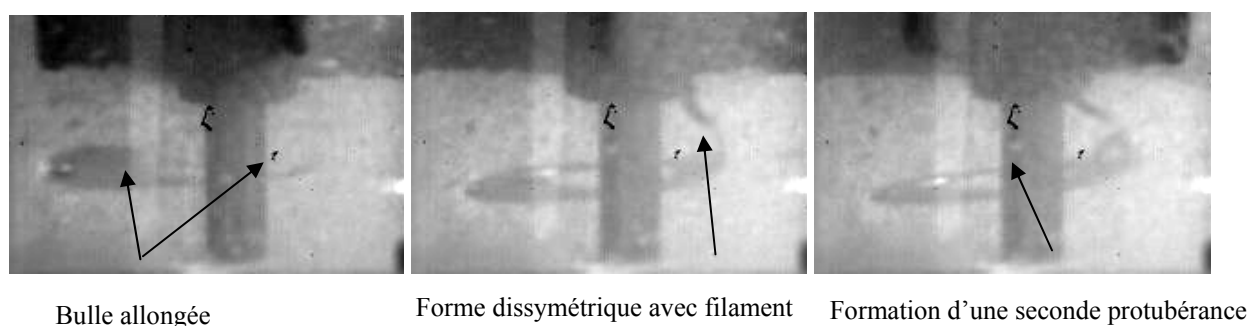


Figure IV.12 : Visualisation de l'élongation et de la rupture typiques d'une bulle en présence d'agents de surface au bas de l'agitateur dans la colonne pour un sirop de glucose contenant 2% (p/v) de protéines sériques (N=200 tpm)

A la base de l'agitateur, quand la vitesse d'agitation augmente, on remarque que la rupture est induite par un allongement de la bulle et la formation d'un filament, ce qui ressemble à une rupture de type « tip-streaming » (figure IV.12).

Les petites bulles formées par la rupture de la bulle primaire sont susceptibles de se déformer sous l'effet de l'agitation et de passer dans l'entrefer pale-paroi. Dans ce cas, l'entrefer joue un rôle clé sur la rupture (figure IV.13) et il semble que plus la vitesse d'agitation augmente, plus les bulles passent dans l'entrefer où la rupture a lieu, ce qui permet d'obtenir des bulles de diamètres de plus en plus de petits. Cela explique la présence de petites bulles, même lorsque le pistonnage est observé en sortie de colonne.

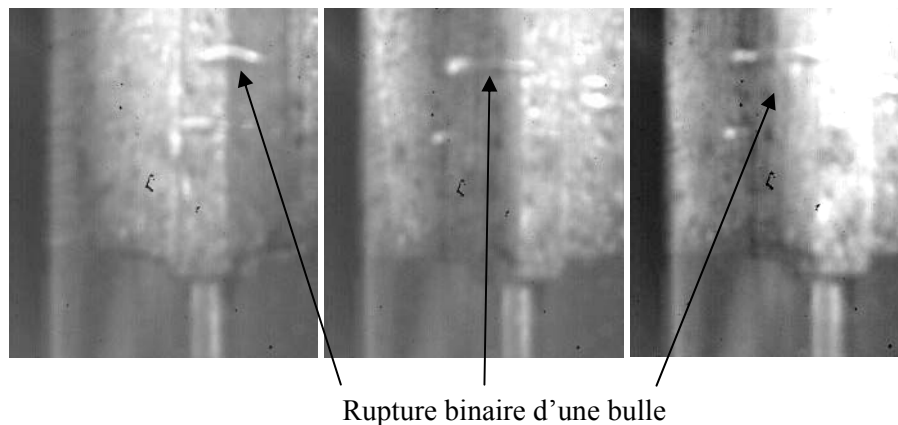


Figure IV.13. Visualisation de la rupture binaire d'une bulle dans la colonne CF pour un sirop de glucose contenant 2% (p/v) de protéines sériques (N=100 tpm)

De plus, les premiers essais de visualisation ont également montré l'existence de deux zones dans lesquelles la coalescence est favorisée dans CF. La première, déjà citée, se situe dans l'espace entre les pales pour les bulles les plus grosses qui ne peuvent pas passer dans l'entrefer. La deuxième concerne les poches de gaz en haut des pales formées par l'aspiration des petites bulles, cette aspiration étant induite par la dépression à l'arrière des pales. La figure IV.14 présente schématiquement les zones dans lesquelles la coalescence est possible.

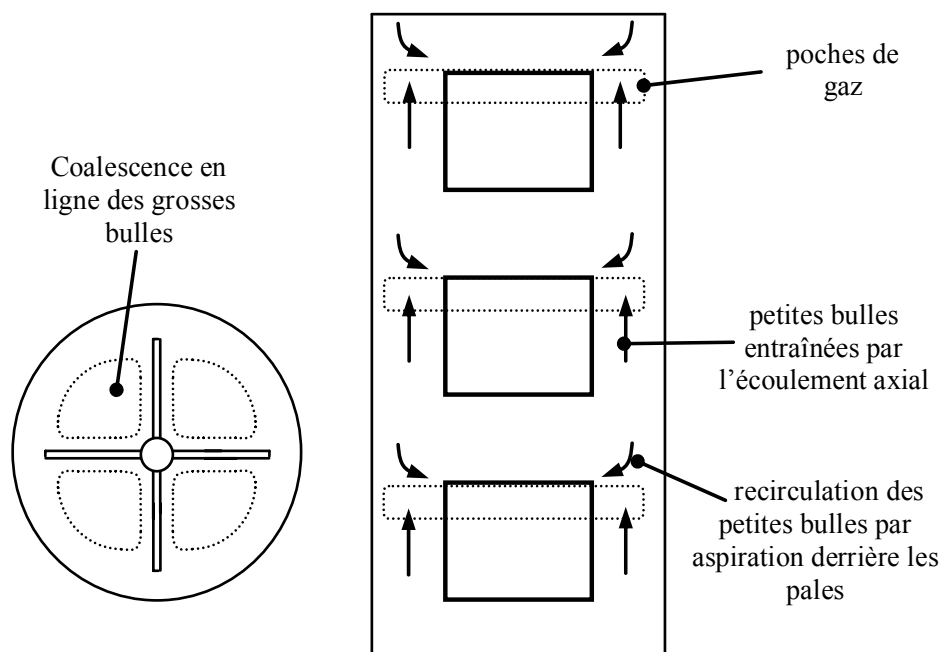


Figure IV.14 : Régions de CF dans lesquelles la coalescence est possible.

Enfin, le fait que les trois mobiles soient distants semble avoir une influence positive sur la dispersion car dans ces zones intermédiaires, les bulles stagnent et il n'y a apparemment

ni rupture et étonnamment, ni coalescence. Ceci prouve que les interfaces des bulles de la fraction du gaz qui a déjà été dispersée sont déjà au moins partiellement stabilisées. En effet, l'influence de l'agitation dans cette zone est quasiment inexistante et la dispersion avance uniquement grâce au débit axial du mélange gaz-liquide. Ainsi, la rupture ne se produit à nouveau qu'à la base de la pale suivante pour les grosses bulles et dans l'entrefer pour les petites bulles. La dispersion du gaz est donc de plus en plus importante au fur et à mesure que le mélange monte dans la colonne. Ceci explique la difficulté rencontrée lors de la dispersion de la phase gaz quand les trois mobiles de longueur 6,5 cm ont été remplacés par un mobile unique de 19,5 cm de long et de même diamètre (33 mm) dont les pales sont munies de trous de 2 mm de diamètre. En effet, à la sortie de la colonne, de grosses poches d'air sont observées, alors que le système classique assure une dispersion totale du gaz, ce qui reflète à la fois une réduction de la rupture des grosses bulles puisqu'il n'y a plus de mobile et un phénomène de coalescence en-ligne plus important dans la colonne ; ce dernier résulte notamment du passage préférentiel des bulles entre les pales plutôt que dans l'entrefer ou dans les trous au sein des pales.

A partir de ces résultats, on peut également expliquer qualitativement pourquoi l'efficacité de foisonnement est plus élevée dans le système rotor-stator. En effet, on a alors une alternance beaucoup plus rapide entre des zones correspondant respectivement à la base des pales et aux entrefers pale-paroi dans CF. De plus, le passage des bulles dans ces zones est forcé dans le cas de RS, contrairement à CF. Les faiblesses du système rotor-stator sont tout d'abord son entrefer plus large (2,5 mm au lieu de 1 mm pour CF), mais aussi l'absence de zones intermédiaires faiblement agitées dans lesquelles les interfaces peuvent se stabiliser ; celles-ci peuvent expliquer pourquoi les bulles ont des diamètres moyens plus grands.

En conclusion, la méthode de visualisation semble être un bon moyen qui permet rapidement l'analyse et la localisation des phénomènes de rupture et de coalescence. A plus long terme, une analyse quantitative de la déformation et de la rupture semble possible à partir de cette méthode. De même, on peut aussi espérer en déduire au moins une meilleure compréhension qualitative et quantitative du rôle des agents de surface et de la viscoélasticité. Enfin, cette méthode permettra de comparer différentes géométries d'agitateurs, comme cela a déjà été le cas dans cette section, et de mieux comprendre ce qui favorise la rupture des bulles. Sa mise en œuvre pour des analyses quantitatives nécessitera toutefois des améliorations au niveau de la prise de vue, mais surtout au niveau de l'éclairage.

Conclusions et Perspectives

Dans ce travail nous avons étudié le foisonnement en continu en régime laminaire par l'utilisation des matrices modèles afin de découpler les différents processus qui interviennent dans le foisonnement. Le but est de comprendre d'une part l'effet des interactions entre les ingrédients de la formulation et d'autre part des interactions entre la formulation et les paramètres du procédé sur la conduite de cette opération. Par matrices modèles nous entendons des systèmes simples mais proche de la réalité industrielle en terme de rhéologie et des propriétés de surface. Ainsi, des milieux modèles à base de sirop de glucose de comportement Newtonien, ont été définis. Les comportements rhéologiques et les propriétés interfaciales ont été étudiés par l'ajout d'agents de surface, de polyacrylamide, des polysaccharides et des particules solides afin de se rapprocher progressivement des produits alimentaires réels.

En résumé, les résultats expérimentaux ont mis en évidence l'influence des propriétés de la matrice, notamment de sa rhéologie sur le foisonnement ; l'effet des interactions entre les ingrédients dans la formulation ainsi que les interactions formulation-procédé sur la structure de la mousse produite. Ils ont permis également de définir les méthodes capables de donner une meilleure compréhension de ces phénomènes. Parmi celles-ci, on retiendra la validation de l'applicabilité de l'approche Weber, la microscopie confocale à balayage laser ou encore la visualisation de la dispersion du gaz par caméra rapide.

L'influence de la viscosité, de la viscoélasticité ainsi que des interactions protéine-polysaccharide sur le foisonnement a été étudiée via l'efficacité de foisonnement (la quantité de gaz incorporée dans le milieu modèle), mais aussi grâce à la qualité de la dispersion (le diamètre moyen et la distribution des bulles au sein de la matrice). Nous avons montré que le milieu modèle à base de sirop de glucose sans agent de surface avait du mal à stabiliser la phase gaz après la dispersion et ceci malgré l'augmentation de la viscosité. Par contre, nos résultats montrent que l'augmentation de la viscosité au-delà d'un optimum ne favorise plus l'incorporation du gaz. De plus, en l'absence d'agent de surface, les couplages entre les conditions opératoires et les propriétés de la matrice sur la déformation, la rupture et la coalescence des bulles sont très forts et leurs effets respectifs peuvent se compenser. Par exemple, l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la rupture, mais en même temps, la coalescence des bulles, ce qui permet d'obtenir aussi bien des petites que des grosses bulles selon le couple N et G/L . Ainsi, l'ajout d'agents de surface (WPI, T80, NaCN,...) est

nécessaire pour stabiliser les interfaces gaz-liquide. Il a été démontré que la nature de ces agents influence le mode de stabilisation des bulles (effet Gibbs-Marangoni, viscoélasticité de surface) et donc le succès de l'opération de foisonnement. D'après nos résultats, les WPI constituent incontestablement de très bons agents moussants qui permettent la production de mousses abondantes et stables. Ainsi, l'analyse de l'effet de la viscosité a été effectuée à l'aide du sirop de glucose contenant des WPI. L'augmentation de la viscosité de la phase continue favoriserait la rupture des bulles et l'obtention d'un diamètre moyen très faible de l'ordre de 10 à 15 μm . Toutefois, l'incorporation du gaz devient de plus en plus difficile quand la viscosité augmente, conduisant ainsi à une diminution de l'efficacité de foisonnement et à l'apparition du phénomène de pistonnage. L'influence de la viscoélasticité a été étudiée à l'aide de milieux modèles contenant du polyacrylamide (PAA). Les résultats montrent que l'élasticité favorise la stabilisation des interfaces gaz-liquide en inhibant la coalescence. En revanche, la rupture devient également plus difficile. L'incorporation de la phase gaz est aussi de plus en plus difficile dans des milieux fortement viscoélastique. Il semblerait donc, que malgré le rôle positif joué sur la stabilisation des bulles, le comportement élastique d'une formulation influence négativement l'incorporation et la dispersion de la phase gaz et par conséquent réduise l'efficacité du foisonnement.

Dans la suite de ce travail, nous avons montré que les interactions protéine-polysaccharide peuvent soit favoriser, soit défavoriser l'incorporation, la dispersion ainsi que la stabilisation de la phase gaz selon la nature des protéines et des polysaccharides et leurs interactions. Le guar n'interagit pas avec les protéines et son ajout dans le milieu modèle ne modifie ni les propriétés rhéologiques ni la capacité foisonnante de la formulation. A l'inverse, l'efficacité de foisonnement diminue dans les milieux contenant le mélange xanthane+WPI, même si le diamètre moyen des bulles reste faible. Ceci pourrait être attribué au comportement viscoélastique de cette formulation ainsi qu'à l'incompatibilité thermodynamique entre les WPI et le xanthane au sein de la matrice. Le mélange pectine+WPI a présenté les tendances inverses et a permis l'obtention de mousses abondantes et très stables au cours du temps. L'amélioration de la stabilité des mousses est probablement due au comportement particulier de ce mélange qui tend à se solidifier pendant et après le foisonnement. Le remplacement des WPI par les NaCN annule l'effet positif de la solidification de la pectine et le phénomène de pistonnage apparaît. Ces résultats soulignent l'importance des interactions protéines-polysaccharides pendant le foisonnement, notamment sur l'incorporation de la phase gaz. Cependant, il faut noter que ces interactions influencent moins le diamètre moyen et la distribution des bulles au sein de la matrice. Enfin, concernant

l'effet de la présence de particules solides dans le milieu modèle, l'ajout de silice améliore significativement l'incorporation de la phase gaz, notamment aux vitesses d'agitation élevées où l'incorporation du gaz est difficile en l'absence de ces particules. Toutefois, si l'on compare les diamètres de bulles, la présence de silice induit des bulles plus grosses au sein de la mousse produite.

La conduite de cette opération sur les deux types de foisonneurs disponibles au laboratoire a démontré que la technologie joue un rôle clé sur la dispersion et la stabilisation du gaz, même si la formulation reste un acteur important. L'étude sur l'échange thermique dans les deux dispositifs utilisés dans ce travail a montré qu'il n'y avait pas de limitation significative par la technologie dans notre cas. Toutefois, pour les conditions opératoires et les formulations utilisées, la dispersion de gaz semble plus facile dans l'unité rotor-stator que dans la colonne de foisonnement, notamment pour les taux de foisonnement important (100%, $G/L = 30/30$). Dans ce système, une vitesse d'agitation trop élevée nuit au foisonnement, alors ce sont plutôt les faibles vitesses qui sont défavorables pour la colonne CF. En revanche, la colonne CF permet d'obtenir des diamètres de bulles plus faibles, notamment à faible vitesse d'agitation, mais cet avantage disparaît à vitesse élevée. Cela provient vraisemblablement du fait que la colonne CF transmet plus d'énergie au fluide à vitesse d'agitation égale, bien que cela se fasse au prix d'une consommation d'énergie totale plus élevée, et ce malgré une dissipation par frottements mécaniques plus importante dans l'unité rotor-stator. De plus, si les mousses ayant un taux de foisonnement de 100% sont plus difficiles à produire dans la colonne, elles présentent une stabilité dans le temps plus élevée. En conséquence, le choix d'une unité de foisonnement et de ses conditions opératoires, tout comme pour la formulation, dépend des propriétés recherchées en termes de quantité de gaz incorporée, de stabilité ainsi que de taille et distribution des bulles au sein des mousses. Pour l'instant, seule une comparaison expérimentale semble permettre un tel choix. Dans ce cas, le critère énergétique, souvent ignoré, peut également être discriminant.

Les interactions entre les différents ingrédients au sein d'une formulation ainsi que l'effet combiné de la formulation et des conditions opératoires peuvent être expliqués et décrits à l'aide de l'approche fondée sur le nombre de Weber dont le calcul est basé sur l'utilisation de la viscosité du procédé ou viscosité du mélange gaz-liquide pendant le foisonnement. Ce nombre reste à peu près constant dans les conditions opératoires utilisées dans ce travail, même lorsqu'on modifie les propriétés de la formulation (viscosité, élasticité, tension de surface,...). Toutefois, l'utilisation de ce nombre impose l'absence du pistonage dont l'apparition induit des variations des valeurs de We . Malgré les variations observées, la

valeur de We reste comprise entre 0,15 et 0,5 et souvent égale à 0,3, ce qui confirme l'existence d'un nombre de Weber critique capable de prédire la qualité finale de la mousse, notamment le diamètre des bulles (d_{32}).

En perspective, nous pouvons définir trois pistes pour la suite de ce travail grâce aux résultats obtenus afin d'améliorer encore la compréhension du procédé de foisonnement. Du point de vue de la formulation, nous disposons suite à ce travail d'une compréhension au moins qualitative des effets de la formulation ainsi que des paramètres rhéologiques capable de décrire l'effet des propriétés de la matrice sur le foisonnement en continu. Toutefois, le verrou le plus critique qui a émergé réside dans la compréhension des phénomènes aux interfaces gaz-liquide. En effet, la dynamique interfaciale, les cinétiques d'adsorption, de la tension de surface dynamique et de la viscoélasticité de l'interface semblent influencer la rupture et la coalescence. Les pistes sont donc :

- améliorer la méthode de visualisation pour mieux définir les modes de rupture en fonction de la viscosité, la viscoélasticité et du type d'agent de surface ;
- s'intéresser à la rhéologie de l'interface gaz-liquide. Ces travaux peuvent débiter à partir de cette année grâce à 'acquisition par le LGCB d'un rhéomètre interfacial en cisaillement ;
- viser à obtenir une amélioration des technologies de dispersion notamment en modifiant la géométrie des modules d'agitation grâce aux résultats obtenus par la méthode de visualisation.

Références

Aït-Kadi A., Marchal P., Choplin L., Chrissemant A.S. et Bousmina M., Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy, *Can J Chem Eng*, 80, 1166-1174 (2002).

Alargova R.G., Warhadpande D.S., Paunov V.N. et Velez O.D., Foam superstabilization by polymer microrods, *Langmuir*, 20, 10371-10374 (2004).

Anderson M. et Brooker B.E., Dairy foams. Dans: Dickinson E. et Stainsby G., *Advances in food emulsions and foams*, Elsevier Applied Science, London, 221–255 (1988).

Anton M., Vaslin S., Valentini C., Bréard C., Georges C. et Riaublanc A., Stabilisation of whipped dairy emulsion: Substitution of gelatin by polysaccharide mixtures, *Science des Aliments*, 25, 443–454 (2005).

Arzate A., Réglat O. et Tanguy P.A., Determination of in-line process viscosity using static mixers, *Flow Meas Instrum*, 15, 77-85 (2004).

Balerin C., Aymard P., Ducept F., Vaslin S. et Cuvelier G., Effect of formulation and processing factors on the properties of liquid food foams, *J. Food Eng.*, 78, 802-809 (2007).

Beaulieu M., Turgeon S.L. et Doublier J.L., Rheology, texture and microstructure of whey proteins/low methoxyl pectins mixed gels with added calcium, *International Dairy Journal*, 11, 961-967 (2001).

Bergeron V., PDMS based antifoams: mechanisms and performance, In: *Les mousses: moussage et démoussage* (coordinateur : S. Laserge), EDP Sciences, Paris, France (2002)

Bertrand J. et Midoux N., Hydrodynamique et agitation des réacteurs mono- et polyphasiques. In : Storck A, Grévillet G. *Génie des Procédés*, Lavoisier, Paris (1993).

Bimbenet J.J. et Trystram G., Process control in the food industry, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part C*, 70, 115–125, 1992.

Bindal S.K., Sethumadhavan G., Nikolov A.D. et Wasan D.T., Foaming mechanisms in surfactant free particle suspensions, *AIChE J.*, 48, 2307-2314 (2002).

Binks B.P., Particles as surfactants-similarities and differences, *Current opinion in Colloid & interface Science*, 7, 21-41, 2002.

Binks P. et Horozov T.S., Interfacial Colloidal particles at liquid interfaces: An introduction, In *Colloidal particles at liquid interfaces* (éditeurs: P. Binks & T.S. Horozov), Ch. 1, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2006).

Bos M.A. et van Vliet, T., Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 91, 437-471 (2001).

Bouaouina H., Labbafi M., Desrumaux A., Vial Ch., Durosset P. et Bérot S., Impact des conditions d'émulsification sur l'élaboration de mousses laitières type « topping », *Sci Aliments*, 25, 353-366 (2005a).

Bouaouina H., Labbafi M., Desrumaux A., Djelveh G., Valentini C., Schorsch C. et Bérot S., Effet de la formulation sur l'élaboration de mousses laitières de type « topping », *Sci Aliments*, 25, 367-380 (2005b).

Bourriot S., Garnier C. et Doublier J.L., Phase separation, rheology and microstructure of micellar casein-guar gum mixtures, *Food Hydro.*, 13, 43-49(1999).

Brochette P., Émulsification - Élaboration et étude des émulsions, *Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie des Procédés*, J2 150, 1-18 (1999).

Brooker B.E., The development of structure in whipped cream, *Food Microstruct.*, 5, 277-284 (1986).

Brooker B.E., The stabilisation of air in cake batters – Role of fat, *Food Struct.*, 12, 285-296 (1993).

Brun J.M. et Dalgleish D.G., Some effects of heat on the competitive adsorption of caseins and whey proteins in oil-in-water emulsions, *International Dairy Journal*, 9, 323-327, 1999.

Bryant C.M. et McClements D.J., Molecular basis of protein functionality with special consideration of cold-set gels derived from heat-denatured whey, *Trends in Food Science and Technology*, 9, 143–151(1998).

Campbell G.M. et Mougeot E., Creation and characterisation of aerated food products, *Trends in Food Sci. & Technol.*, 10, 283-296 (1999).

Capron I., Brigand G. et Muller G., About the native and renatured conformation of xanthan exopolysaccharide, *Polymer*, 38, 5289-5295 (1997).

Caessens P.W.J.R., De Jongh H.H.J., Gruppen H. et Norde W., The adsorption induced secondary structure of β -casein in relation to foam and emulsion properties, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1430, 73-83, 1999.

Cayot P. et Lorient D., *Structures et technofonctions des protéines du lait*, Lavoisier Tec & Doc, Paris, France (1998).

Clift R., Grace J.R. et Weber M.E., Formation and Breakup of Fluid Particles, dans *Bubbles, drops and particles*. New York: Academic Press, 321-351, 1978.

Cheftel J.C., Cheftel H. et Besancon P., *Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments*, Lavoisier, Paris, France (1983).

Chen J. et Dickinson E., Protein/surfactant interfacial interactions Part 3. Competitive adsorption of protein + surfactant in emulsions, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 101, 77-85 (1995).

Chesters A.K., The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 69A, 259–270, (1991).

Couarraze G. et Grossiord J.L., *Initiation à la Rhéologie* (3^{ème} édition), Lavoisier, Paris (2000).

Cuvelier G. et Michon C., Remplacer la gélatine : quelle fonctionnalité ? In *Proceeding of Polymerix*, Renne, France, 1-9, 2003.

Dalgleish D.G., Goff H.D. et Luan B., Exchange reactions between whey proteins and caseins in heated soya oil-in-water emulsion systems—behavior of individual proteins, *Food Hydro.*, 16, 295-302 (2002).

Dalmazzone C., Génération mécanique des émulsions, *Oil Gas Sci Technol*, 55, 281-305 (2000).

Damodaran S., Adsorbed layers formed from mixtures of proteins, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9, 328-339 (2004).

Damodaran S., Protein stabilization of emulsions and foams, *J. Food Sci.*, 70, R54-R66 (2005).

Darling D.F. et Birkett R.J., Food colloids in practise. In: E. Dickinson, Editor, *Food emulsions and foams*, Royal Society of Chemistry, London (1987), pp. 1–29.

De Bleder A.N. et Granath K., Preparation and properties of fluorescein-labelled dextrans, *Carbohydr. Res.*, 30, 375-378 (1973).

De Kee D., Chhabra R.P. et Dajan A., Motion and coalescence of gas bubbles in non-Newtonian polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 37, 1–18 (1990).

De Lorgeril C., Cuvelier G., Vaslin S. et Launay B., Etude rhéologique d'un produit alimentaire foisonné : Influence du procédé et suivi du vieillissement, *Cahiers Rhéol*, 17, 131-146 (2000).

Dickinson E., *An Introduction to food colloid*, Science Publications, Oxford (1992).

Dickinson E. et McClements, D.J., *Advances in food colloids*. Blackie, London (1995).

- Dickinson E., *Les colloïdes alimentaires* (traduction française par J.L. Courthaudon et M. le Meste), Masson, Paris, France (1996).
- Dickinson E., Proteins at interfaces and in emulsions: stability, rheology and interactions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, 1657–1669 (1998).
- Dickinson E., Ettelaie R., Kostakis T. et Murray B.S., Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles, *Langmuir*, 20, 8517-8525 (2004).
- Djelveh G., Bacati O. et Gros J.B., Mechanical aspects of gas dispersion in continuous foaming food processes using scraped surface heat exchangers, *J. Food Eng.*, 23, 213-223 (1994).
- Djelveh G. et Gros J.B., Estimation of physical properties of foamed foods using energy dissipation in scraped-surface heat exchangers, *J. Food Eng.*, 26, 45-56 (1995).
- Djelveh G., Gros J.B. et Cornet J.F., Foaming process analysis for a stirred column with a narrow annular region, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 3157-3160 (1998).
- Djelveh G., Cornet J.F. et Gros, J.B., Combined effects of substrate and process parameters in food foaming processes, In *Bubbles in food* (éditeurs G.M. Campbell, C. Webb, S. Pandiello & K. Niranjana), pp.75-82, Eagan Press, St. Paul (MN), USA (1999).
- Dumont E. *Caractérisation des écoulements et des frottements pariétaux dans un échangeur de chaleur à surface raclée*. Thèse de doctorat de l'université de Nantes, (1999).
- Edwards D.A., Brenner H. et Wasan D.T., *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann, Boston, (1991).
- Fitzgerald R.J. et Swaisgood H.E., Binding of ions and hydrophobic probes to α -lactalbumin and κ -casein as determined by analytical affinity chromatography. *Archives of Biochemistry Biophysics*, 268, 239-245 (1989).
- Flumerfelt R.W., Drop breakup in simple shear fields of viscoelastic fluids, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 3, 312-318 (1972).
- Garnier C, Bourriot S. et Doublier J.L., The use of confocal laser scanning microscopy in studying mixed biopolymer systems. Dans *Gums and stabilizers for the food industry 9*. Editeurs Williams, P.A. et Phillips, G.O., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 247-256 (1998).
- Garnier C., Bouchet B., Gallant D.J. et Doublier J.L., Ultrastructure et comportement rhéologique de mélanges de biopolymères à base de galactomannanes, *Sciences des Aliments*, 19, 459-470 (1999).

- Girard M. et Schaffer-Lequart C., Gelation of skim milk containing anionic exopolysaccharides and recovery of texture after shearing, *Food Hydro.*, 21, 1031-1040 (2007).
- Goff H.D., Colloidal aspects of ice cream—A review, *Int. Dairy J.*, 7, 363-373 (1997).
- Goff H.D., Verespej E. et Smith A.K., A study of fat and air structures in ice cream, *Int. Dairy J.*, 9, 817-829 (1999).
- González Méndez N., *Mise en œuvre d'un procédé de foisonnement en continu en échangeurs de chaleur à surface raclée. Elaboration de mousses de viande et de poisson.* Thèse de doctorat de l'université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, (1990).
- González Méndez N., Djelveh G. et Gros J.B., Performance of scraped surface heat exchangers in foaming food processes, *LWT*, 26, 538-543 (1993).
- Gosal W.S. et Ross-Murphy S.B. Globular protein gelation, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 188-194 (2000).
- Grace H.P., Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chem. Eng. Comm.*, 14, 225-277 (1982).
- Gravier E., Drelon N., Boisserie L., Omari A. et Leal-Calderon F., Consolidation of foams deriving from emulsions by temperature cycling ("tempering"), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 282–283, 360–368 (2006).
- Guido S., Simeone M. et Greco F., Deformation of a Newtonian drop in a viscoelastic matrix under steady shear flow: Experimental validation of slow flow theory, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 114, 65-82 (2003).
- Härröd M., Scraped surface heat exchangers. A literature survey of flow patterns, mixing effects, residence time distribution, heat transfer and power requirements, *J Food Process Eng*, 9, 1-62 (1986).
- Hanselmann W. et Windhab E., Flow characteristics and modelling of foam generation in a continuous rotor stator mixer, *J. Food Eng.*, 38, 393-405 (1999).
- Hinze J.O., Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes, *AIChE J*, 1, 289-295 (1955).
- Hotrum N.E., Cohen Stuart M.A., van Vliet T. et van Aken G.A., Spreading of partially crystallized oil droplets on an air/water interface, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 240, 83-92 (2004).

- Hu B., Nienow A.W. et Pacek A.W., The effect of sodium caseinate concentration and processing conditions on bubble sizes and their break-up and coalescence in turbulent, batch air/aqueous dispersions at atmospheric and elevated pressures, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 31, 3–11 (2003).
- Hunter T.N., Pugh R.J., Franks G.V. et Jameson G.J., The role of particles in stabilising foams and emulsions, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 137, 57-81 (2008).
- Indrawati L., Wang Z., Narsimhan G. et Gonzalez J., Effect of processing parameters on foam formation using a continuous system with a mechanical whipper, *J. Food. Eng.*, 88, 65-74 (2008a).
- Jansen K.B.M., Agterof W.G.M. et Mellema J., Droplet breakup in concentrated emulsions, *J. Rheol.*, 45, 227-236 (2001).
- Janssen J.M.H., *Dynamics of liquid-liquid mixing*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology (1993).
- Janssen J.J.M., Boon A. et Agterof W., Influence of dynamic interfacial properties on droplet break-up in simple shear flow, *AIChE J*, 40, 1929-1938 (1994a).
- Janssen J.J.M., Boon A. et Agterof W., Droplet break-up in simple shear flow in the presence of emulsifiers, *Coll Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 91, 141-148 (1994b).
- Jones D.B. et Middelberg A.P.J., Interfacial protein networks and their impact on droplet breakup, *AIChE J.*, 49, 1533-1541 (2003).
- Kikuchi M., Endo M., Yoshioka T., Watanabe R. et Matsumoto S., Modelling and dynamic analysis of continuous whipping, *Milchwissen*, 50, 129-133 (1995).
- Kitabatke N. et Dio E., Surface tension and foaming of proteins solutions, *Journal of Food Science*, 47, 1218-1221, 1982.
- Kostakis T., Ettelaie R. et Murray B.S., Effect of high salt concentrations on the stabilization of bubbles by silica particles, *Langmuir*, 22, 1273-1280 (2006).
- Kroezen A.B.J. et Groot Wassink J., Foam generation in a rotor-stator mixers, *J Soc Dyers Colour*, 102, 397-402 (1986).
- Kroezen A.B.J. et Groot Wassink J., Bubble size distribution and energy dissipation in foam mixers, *J Soc Dyers Colour*, 103, 386-394 (1987).
- Kroezen A.B.J., Groot Wassink J. et Bertlein E., Foam generation in a rotor-stator mixer, *Chem Eng Process*, 24, 145-156 (1988a).

Kroezen A.B.J., Groot Wassink J. et Schipper C.A., The flow properties of foam, *J Soc Dyers Colour*, 104, 393-400 (1988b).

Kruif C.G. et Tuinier R., Polysaccharid protein interactions, *Food Hydro.*, 15, 555-563, 2001.

Labbafi M., Bouaouina H., Vial Ch., Djelveh G., Picgirard L., Casalinho J. et Schorsch C., Impact des technologies et des conditions opératoires du foisonnement sur l'élaboration de mousses laitières de type « topping », *Sci Aliments*, 25, 381-395 (2005).

Labbafi M., *Effets combinés des paramètres de formulation et de procédé pour la conduite de l'opération de foisonnement en continu d'une émulsion alimentaire*. Thèse de doctorat de l'université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2006).

Láin S., Bröder D., Sommerfeld M. et Göz M.F., Modelling hydrodynamics and turbulence in a bubble column using the Euler–Lagrange procedure, *Int J Multiphase Flow*, 28, 1381-1407 (2002).

Lau C.K. et Dickinson E., Instability and structural change in an aerated system containing egg albumen and invert sugar, *Food Hydro.*, 19, 111-121, 2005.

Le Meste M., Lorient D. et Simatos D., L'eau dans les aliments, Collection Sciences & Techniques Agroalimentaires, Editions Tec&Doc, Paris, 2002.

Lerdwijitjarud W., Sirivat A. et Larson R.G., Influence of elasticity on dispersed-phase droplet size in immiscible polymer blends in simple shearing flow, *Polym Eng Sci*, 42, 798-809 (2002).

Lyu S.P., Bates F.S. et Macosko C.W., Coalescence in polymer blends, *AIChE J.*, 229-238 (2000).

Mabit J., Fayolle F. et Legrand J., Shear rates investigation in a scraped surface heat exchanger, *Chem Eng Sci*, 58, 4667-4679 (2003a).

Mabit J., Loisel C., Fayolle F. et Legrand J., Determination of the volume fraction submitted to high shear in a scraped surface heat exchanger, *J Food Eng*, 57, 165-172 (2003b).

Mabit J., Loisel C., Fayolle F. et Legrand J., Relation between mechanical treatment of starch and flow conditions in a scraped surface heat exchanger, *Food Res Int*, 37, 505-515 (2004).

- Metzner A.B. et Otto R., Agitation of non-Newtonian fluids, *AIChE J*, 3, 3-9 (1957).
- Mighri F., Carreau P.J. et Ajji A., Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow, *J. Rheol.*, 42, 1477-1490 (1998).
- Milliken W.J. et Leal L.G., Deformation and break up of viscoelastic drops in planar extension flows, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 40, 355-379 (1991).
- Milliken W.J. et Leal L.G., The influence of surfactant on the deformation and break up of a viscous drop; the effect of surfactant ability, *J Coll Interf Sci*, 166, 275-285 (1994).
- Müller-Fischer N. et Windhab E.J., Influence of process parameters on microstructure of food foam whipped in a rotor-stator device within a wide static pressure range, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 263, 353-362 (2005).
- Müller-Fischer N., Suppiger D. et Windhab E.J., Impact of static pressure and volumetric energy input on the microstructure of food foam whipped in a rotor-stator device, *J Food Eng* (sous presse) (2007).
- Nankai H., Hashimoto W., Miki H., Kawai S. et Murata K., Microbial system for polysaccharide depolymerization: Enzymatic route for xanthan depolymerization by *Bacillus* sp. strain GL1, *Applied and Environmental Microbiology*, 2520-2526 (1999).
- Pal R., Rheological properties of mixed polysaccharides and polysaccharide-thickened emulsions, *AIChE Journal*, 42, 1824-1832 (1996).
- Prins, Principles of foam stability. In: E. Dickinson and G. Stainsby, Editors, *Advances in food emulsions and foams*, Elsevier Applied Science, London (1988), pp. 221–255.
- Pugh R.J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 64, 67-X (1996).
- Pugnaloni L.A., Dickinson E., Ettelaie R., Mackie A.R. et Wilde P.J., Competitive adsorption of proteins and low-molecular-weight surfactants: computer simulation and microscopic imaging, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 107, 27-49 (2004).
- Quemada D., Modélisation rhéologique structurelle – Dispersion concentrés et fluides complexes, Lavoisier, Tec&Doc, Paris, France (2006).
- Ramaswamy H., Abdelrahim K., Marcotte M. et Clavier P., Residence time distribution (RTD) characteristics of meat and carrot cubes in starch solutions in a vertical scraped surface heat exchanger (SSHE), *Food Res Int*, 28, 331-342 (1995).
- Regand A. et Goff H.D., Structure and ice recrystallization in frozen stabilized ice cream model systems, *Food Hydrocolloids*, 17, 95–102 (2003).

- Rodd A.B., Dunstan D.E. et Boger D.V., Characterisation of xanthan gum, solutions using dynamic light scattering and rheology, *Carbohydrate Polymers*, 42, 159-174 (2000).
- Rodríguez Patino J.M. et Rodríguez Niño M.R., Interfacial characteristics of food emulsifiers (proteins and lipids) at the air-water interface, *Coll. Surf. B: Biointerf.*, 15, 235-252 (1999).
- Rouimi S., Schorsch C., Valentini C. et Vaslin S., Foam stability and interfacial properties of milk protein-surfactant system, *Food Hydro.*, 19, 467-478 (2005).
- Rousseau D., Fat crystals and emulsion stability — a review, *Food Res. Int.*, 33, 3-14 (2000).
- Russell A.B., Cheney P.E. et Wantling S.D., Influence of freezing conditions on ice crystallization in ice cream, *J Food Eng*, 39, 179-191 (1999).
- Saboni A., Alexandrova C., Gourdon C. et Chesters A.K., Interdrop coalescence with mass transfer: comparison of the approximate drainage models with numerical results, *Chem. Eng. J.*, 88, 127-139 (2002).
- Sanchez C., Zuniga-Lopez R., Schmitt C., Despond S. et Hardy J., Microstructure of acid-induced skim-locust bean gum-xanthan gels, *International Dairy Journal*, 10, 199-212 (2000).
- Segall K.I. et Goff H.D., A modified ice cream processing routine that promotes fat destabilization in the absence of added emulsifier, *Int. Dairy J.*, 12, 1013-1018 (2002).
- Sommerfeld M., Bourloutski E. et Bröder D., Euler/Lagrange calculations of bubbly flows with consideration of bubble coalescence, *Can J Chem Eng*, 81, 508-518 (2003).
- Stanley D.W., Goff H.D. et Smith A.K., Texture-structure relationships in foamed dairy emulsions, *Food Res. Int.*, 29, 1-13 (1996).
- Stegeman Y.W., *Time dependent behaviour of droplets elongational flows*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, (2002).
- Stranzinger M., Feigl K. et Windhab E.J., Non-Newtonian flow behaviour in narrow annular gap reactors, *Chem Eng Sci*, 56, 3347-3363 (2001).
- Syrbe A., Bauer W. J. et Klostermeyer H., Polymer Science Concepts in Dairy Systems—An Overview of Milk Protein and Food Hydrocolloid Interaction, *International Dairy Journal*, 8, 179-193 (1998).

Taitel Y. et Dukler A.E., A model for predicting flow regime transitions in horizontal and near horizontal gas–liquid flow, *AIChE Journal*, 22, 47–55 (1976).

Taylor G.I., The formation of emulsions in definable field of flow, *Proc R Soc London*, 149, 501-523 (1934).

Thakur B.R., Singh R.K. et Handa A.K., Chemistry and uses of pectin—a review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37, 47-73 (1997).

Thakur R.K., Vial Ch. et Djelveh G., Influence of operating conditions and impeller design on the continuous manufacturing of foam food, *J Food Eng*, 60, 9-20 (2003a).

Thakur R.K., Vial Ch. et Djelveh G., Foaming of commercial grade food products in a continuous stirred column, *Chem Eng Res Des*, 81, 1083-1089 (2003b).

Thakur R.K., Vial Ch., Djelveh G. et Labbafi M., Mixing of complex fluids with flat-bladed impellers: effect of impeller geometry and highly shear-thinning behaviour, *Chem Eng Process*, 43, 1211-1222 (2004).

Thakur R.K., *Dispersion de gaz dans les milieux Non-Newtoniens : application au foisonnement des émulsions alimentaires en continu*. Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2004).

Thakur R.K., Vial Ch. et Djelveh G., Combined effects of process parameters and composition on foaming of dairy emulsions at low temperature in an agitated column, *J Food Eng*, 68, 335-347 (2005b).

Van Aken G.A., Aeration of emulsions by whipping, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 190, 333-354 (2001).

Viebke C., A light scattering study of carrageenan/galactomannan interactions. *Carbohydrate Polymers*, 28, 101–105 (1995).

Vial Ch., Thakur R.K., Pérez Quintáns A., Djelveh G. et Picgirard L., Continuous manufacturing of a light-textured foamed fresh cheese by dispersion of a gas phase. I. Influence of process parameters, *J Food Eng*, 77, 1-13 (2006a).

Walkenström P., Nielsen M., Windhab E. et Hermansson A.M., Effects of flow behaviour on the aggregation of whey protein suspensions, pure or mixed with xanthan, *Journal of Food Engineering*, 42, 15-26 (1999).

Walstra P., *Physical chemistry of foods*, Marcel Dekker Inc., New York, USA (2003).

Weaire D., Hutzler S., Verbist G. et Peters E., A review of foam drainage, *Advances in Chem. Physics*, 102, 315–374 (1997).

Weaire D., Foam Physics, *Adv. Eng. Mater.*, 4, 723-725 (2002).

Williams A., Janssen J.M. et Prins A., Behaviour of droplets in simple shear flow in the presence of a protein emulsifier, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 125, 189-200 (1997).

Windhab E.J., Zur Technologie geschäumter Stoofsystem im Lebensmittelbereich – Teil II. *Lebensmitteltechnik*, 4, 181-183 (1991).

Zhang G.Y. et Foegeding E.A., Heat-induced phase behavior of β -lactoglobulin/polysaccharide mixtures. *Food Hydro.*, 17, 785-792 (2003).

Zhang G.Y., Foegeding E.A. et Hardin C.C., Effect of sulfated polysaccharides on heat-induced structural changes in β -lactoglobulin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3975–3981 (2004).

Zúñiga R.N. et Aguilera J.M., Aerated food gels: fabrication and potential applications, *Trends Food Sci. Technol.*, 19, 176-187 (2008).

Influence of bulk and interfacial properties and operating conditions on continuous foaming operation applied to model media

Issa Narchi *, Christophe Vial, Gholamreza Djelveh

Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique, Université Blaise Pascal 24, Avenue des Landais, BP 206, F-63174 Aubière Cedex, France

Received 13 February 2007; accepted 5 June 2007

Abstract

Continuous foaming operation was investigated on model food as a function of rotation speed N and of the gas-to-liquid flow ratio G/L . Newtonian glucose syrup solutions exhibiting various viscosities were studied using additives in order to modify their elasticity and interfacial properties. Without surfactant, gas dispersion experiments showed that a total incorporation of the gas phase could not be achieved at constant liquid flow rate ($L = 30$ mL/min) for G/L higher than 5/30; the Sauter diameter d_{32} of the bubbles could not be predicted using a simple approach based on a constant critical value of the laminar Weber number $We = We_C$. The addition of whey proteins gave abundant foams with total gas incorporation. d_{32} could be predicted using $We = 0.3$ when We was defined using the process viscosity measured during foaming. Gelatin increased We_C , while gelatin–whey proteins mixtures decreased We_C by reinforcing the rigidity of the interfacial film; PAA–whey protein mixtures exhibited similar trends, but We_C decreased when G increased. Conversely, We_C varied significantly with operating conditions when emulsifiers or proteins/emulsifiers mixtures were used as foaming agents. © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Foams; Continuous foaming operation; Gas dispersion; Interfacial properties; Viscoelasticity

1. Introduction

Aerated products called foams, take more and more important place in a number of industries, like textile, building trade, oil industry, personal care, etc. In the food industry, many products correspond to aerated foods, such as baked products, extruded and expanded cereal products, egg products, confectionaries, dairy products and another class including foams based on meat, fish, vegetable or fruits (Balerin, Aymard, Ducept, Vaslin, & Cuvelier, 2007). The presence of a gas phase modifies the rheological and interfacial properties and the appearance of the initial product; it confers cohesion and flexibility to the final product with a homogeneous aspect and a more uniform distribution of flavour. This allows to propose new products adapted to consumer choice and needs, using air as

a zero-cost ingredient, which explains why foaming became a key processing operation in the food industry in the nineties (Campbell & Mougeot, 1999).

The properties of foams depend widely on their microstructure, especially the gas content (overrun) as well as the bubble size distribution (Stanley, Goff, & Smith, 1996). The microstructure is the result of the combined effects of the operating conditions of foaming operations and of the physicochemical properties of the continuous phase (the matrix), but their interplay is not straightforward. Indeed, the matrix used in the industry generally exhibit complex formulation. For food, they usually contain various ingredients such as fat, proteins, surfactants and hydrocolloids, which impacts their physicochemical properties. Consequently, non-Newtonian viscoelastic behaviours of the bulk coupled to complex interfacial phenomena remain the rule. However, only the effect of matrix viscosity on gas dispersion has been studied (see, e.g., Balerin et al., 2007), whereas the influence of matrix elasticity has received little attention although literature data have

* Corresponding author. Tel.: +33 473407954; fax: +33 473407829.
E-mail address: issa.narchi@univ-bpclermont.fr (I. Narchi).

highlighted a strong effect of bulk elasticity on the break-up (Flumerfelt, 1972; Mighri, Carreau, & Aji, 1998) and the coalescence (De Kee, Chhabra, & Dajan, 1990) of Newtonian drops. Similarly, at the gas–liquid interface, only surface tension is usually taken into account, while surface-active species can also modify drastically the rheology of the gas–liquid interface by enhancing interfacial viscosity and elasticity. Actually, foaming operation seems to be mainly governed by the kinetics of the interfacial phenomena rather than interfacial thermodynamics. Even without surfactants, the influence of kinetic aspects is clearly illustrated by the results of Grace (1982) who observed that the break-up of a single drop required a minimum time which was a function of the shear rate applied to the interface under laminar conditions. In the presence of surface-active species, the key mechanisms are the diffusion-controlled surfactant transport to and from the interface (Edwards, Brenner, & Wasan, 1991), as well as the competitive adsorption between proteins and low-molecular-weight surfactants and the formation of interfacial networks (Dickinson, 1992; Chen & Dickinson, 1995). As a result, it is worthy of note that the influence of bulk elasticity and interfacial dynamic properties on the foaming process of food media remains largely not understood, mainly because of the following reasons:

- The relationship between break-up and interfacial rheology is not straightforward and there is still no theoretical way to predict quantitatively or even qualitatively the influence of interfacial rheology, except in rather simple situations. For example, interfacial films formed by β -caseins or low-molecular-weight surfactants were shown to hinder the break-up of a single drop, leading to higher drop diameters under fixed hydrodynamic conditions, while highly rigid but fragile films of β -lactoglobulin were more easily broken by shear forces and provided a smaller equilibrium size (Janssen, Boon, & Agterof, 1994; Jones & Middelberg, 2003; Williams, Janssen, & Prins, 1997).
- Most experimental data on break-up in viscoelastic fluids and in the presence of surfactants on drops are available, while literature on bubbles is scarce. Additionally, even for drops, the behaviour of Newtonian drops in viscoelastic fluids has been far less studied than those of viscoelastic drops in Newtonian fluids (Mighri et al., 1998).
- Most results of the literature on break-up involve a single drop and the interplay with coalescence is not accounted for. Only Jansen, Agterof, and Mellema (2001) have developed a theoretical extension of single-drop experiments to concentrated emulsions, while bubble coalescence in viscoelastic fluids and in the presence of surfactants has received only little attention in the laminar flow regime.

In addition, the influence of the operating conditions of continuous foaming operation on gas dispersion is still not

fully understood, even for a fixed formulation. Until a recent past, most investigations were based on experimental assessment using a beater in which foaming operation was studied over time (Van Aken, 2001), which does not correspond to industrial conditions. Foaming experiments under steady-state conditions have been described only recently, mainly on emulsions with a complex rheology using either scraped surface heat exchangers or rotor-stator units (Djelveh & Gros, 1995; Hanselmann & Windhab, 1999). To predict quantitatively bubble size resulting from a mechanical treatment in the laminar flow regime, these studies referred mainly to a dimensionless laminar Weber number (We). This derives from the capillary number (Ca) used to investigate the break-up of a single bubble/drop in the laminar regime (Grace, 1982; Walstra, 2003). This number reflects the balance between viscous hydrodynamic forces tending to deform bubbles over the interfacial forces that tend to maintain the spherical shape and avoid bubble break-up:

$$We = \frac{\eta \cdot \dot{\gamma} \cdot d_{32}}{\sigma} \quad (1)$$

In Eq. (1), η is the viscosity of the matrix, $\dot{\gamma}$ is the volume-average shear rate, d_{32} is the surface-average diameter (also denoted Sauter diameter) and σ is the surface tension. The differences between Ca and We numbers can be summarized as follows:

- In industrial devices, the hydrodynamic shear rate is a local parameter and an average shear rate $\dot{\gamma}$ must be defined in We , while Ca refers to well defined laminar flows with a constant $\dot{\gamma}$ around a single drop or bubble.
- There is an uncertainty on the value of the viscosity η in Eq. (1) because the presence of a concentrated dispersed phase modifies the rheological behavior of the medium surrounding each bubble or drop. For example, Jansen et al. (2001) suggested the use of emulsion viscosity in Eq. (1) in place of the viscosity of the continuous phase for concentrated emulsions. The key problem is that emulsions and foams under flow are generally shear-thinning fluids. Their viscosity depends on the volume fraction and the characteristic length of the dispersed phase even when the matrix is Newtonian.

Theoretically, break-up occurs only when $Ca > Ca_C$, the critical capillary number for a single drop or bubble, which means that the equilibrium d_{32} value can be easily deduced by:

$$d_{32} = \frac{\sigma}{\eta \cdot \dot{\gamma}} Ca_C \quad (2)$$

It is expected that this relation can be extended to gas and liquid dispersions using We_C in place of Ca_C . Eq. (2) is however not as simple as it may appear because Ca_C is usually a complex function of the physicochemical properties of both phases and of the hydrodynamics in the mixing device. For a single drop, Grace (1982) showed that Ca_C

varies steeply with the viscosity ratio (defined as the ratio of the viscosity of the dispersed phase over that of the continuous phase), but also of the flow character that measures the relative contribution of ideal simple shear and elongational flows in real laminar flows (Walstra, 2003). Janssen et al. (1994), Jones and Middelberg (2003) and Williams et al. (1997) showed that Ca_C can be either increased or decreased by interfacial elasticity, while Mighri et al. (1998) demonstrated that the bulk elasticity of the continuous phase increases Ca_C for a Newtonian drop. Quantitative relations lack however, and as mentioned above, it is not clear whether these trends can be extrapolated to a single bubble and to a dispersed gas phase.

Up to now, only a few studies attempted to apply Eq. (2) to continuous foaming process, although no alternative is available. Most of them report that We remains constant during foaming operation in the laminar regime applied to milk foams and foamed emulsions stabilized by milk proteins, equal to a constant critical value We_C that is nearly independent of operating conditions and of the viscosity ratio (Balerin et al., 2007; Djelveh & Gros, 1995; Hanselmann & Windhab, 1999; Thakur, Vial, & Djelveh, 2003). These results are in qualitative agreement with those of Williams et al. (1997) who reported Ca_C values independent of the viscosity ratio when whey proteins were used as the surface-active agent for a single drop. However, this behaviour is not a general rule in the literature. First, experimental We_C values differed between these studies and they could vary between 0.3 and 0.8, probably because of the differences in formulations and mixer geometry. Similarly, We_C was shown to vary with pH at constant mixer geometry and formulation (Thakur, Vial, & Djelveh, 2006). Additionally, when caseins played the role of surface-active agent in the continuous foaming of fresh cheese, Vial, Thakur, Djelveh, and Picgirard (2006a) Vial, Thakur, Pérez Quintáns, Djelveh, and Picgirard (2006b) did not find a constant We_C value as a function of rotation speed, which is in qualitative agreement with the results of Williams et al. (1997) on a single drop if one considers that the viscosity ratio varies with rotation speed for shear-thinning fluids.

Nevertheless, it seems clear that most of the discrepancy reported above between experimental data may be attributed to the effects of the viscoelasticity of the matrix and of the interfacial properties that are not accounted for in Eq. (2) if one excepts matrix viscosity and interfacial tension. Thus, the aim of this work is to use model media in order to better understand the influence of formulation and operating conditions on overrun and bubble size distribution in food foams, and especially how bulk elasticity and interfacial properties affect continuous foaming operation. The applicability of the Weber number approach to interpret qualitatively and quantitatively experimental data will be analyzed. According to this objective, Newtonian continuous phases with various viscosities without surfactants have been used for gas dispersion experiments at various rotation speed and flow rate ratio as a reference. Then,

interfacial properties and matrix elasticity of these media have been varied using the addition of diverse ingredients in order to form foams using the same operating conditions.

2. Materials and methods

2.1. Products

The model fluid is a Newtonian glucose syrup solution (Glucidex IT21, Roquette Frères, France) in which syrup concentration allowed to vary viscosity η . The objective was to maintain laminar flow conditions, regardless of operating conditions, which defined the minimum viscosity value. Conversely, gas dispersion is known to become more difficult when the viscosity ratio decreases for values lower than 1 (Walstra, 2003), which limits the use of highly viscous media. Thakur, Vial, Djelveh, and Labbafi (2004) reported that the laminar regime prevailed when the dimensionless Reynolds number was lower than 20. Using these results and the operating conditions used of this work (see Section 2.2), the viscosity range of interest for this work was defined between 1 and 4 Pa s.

Other properties were modified using additives: interfacial effects were studied by the addition of 2% (w/w) Tween 80 (Acros Organics, Belgium) acting mainly through Gibbs–Marangoni effect, and 2% (w/w) whey proteins containing about 53% β -lactoglobulin (Prolacta90, Lactalis, France) that confer interfacial elasticity (Rouimi, Schorsch, Valentini, & Vaslin, 2005). The addition of 0.01% (w/w) high molecular-weight polyacrylamide (PAA) was used to analyze the effect of matrix elasticity (BDH Lab. Supplies, UK). Viscoelasticity may be measured using the Weissenberg number (Wi) that compares the intensity of viscous forces to that of normal elastic forces. Wi is equal to 0 for non-elastic fluids and tends to infinity for purely elastic solids. In this work, the objective was to study viscoelastic fluids with low to intermediate Wi numbers, between 0.5 and 2. Similarly, the addition of 0.25% and 0.50% (w/w) gelatin (Rousselot, France) was investigated because this protein acts both on surface properties and matrix rheology.

In this work, all the ingredients were solubilized first in water in a high-speed mixer (UMC-5, Sympak-France, France) under vacuum at room temperature for 8 min at 500 rpm, except gelatin (at 60 °C) and whey proteins (for 16 min). Then, dehydrated glucose syrup was added in the same mixer at room temperature using eight successive additions of similar amount, separated each by 8 min mixing under vacuum at increasing rotation speed (from 500 to 1200 rpm). Finally, the solutions were kept overnight at 4°C for complete degassing and in order to finalize the hydration of the ingredients.

2.2. Experimental set-up

The narrow annular gap unit of Djelveh and Gros (1995) was used for foaming. It consisted of a jacketed

cylindrical stainless steel column of 35 mm diameter and 410 mm length. This was maintained at constant temperature (22 ± 1 °C) and atmospheric pressure. Viscous heating could be neglected, contrary to Balerin et al. (2007) for three reasons: The first one is the smaller size of the foaming unit that reduced mechanical power dissipation; secondly, temperature was controlled using a WKL-600 cryostat (Lauda GmbH, Germany) which ensured a 30 L/min flow rate of cooling fluid in the jacket; thirdly, the geometry of the foaming device used in this work was designed to favour heat transfer and had been already used to couple foaming and cooling operations (Thakur, Vial, & Djelveh, 2005; Vial et al., 2006a). The lack of heating effects was checked using 4-channel temperature measuring instrument (K204 datalogger, Volcraft, France). Gas and liquid phases were supplied separately from the bottom of the column using a mass flowmeter and a peristaltic pump, respectively. Gas flow rate (G) ranged from 5 to 30 mL/min, while liquid flow rate (L) was fixed to 30 mL/min for all experiments. The column was mechanically stirred by three identical cross-blade impellers. Rotation speed (N) could be varied between 400 and 1600 rpm using a speed-controlled motor (Ika-Werke GmbH, Germany). The torque (C) between the shaft and the impeller was measured during foaming using an IK MR-D1 device (Ikavisc, Germany). At the outlet of the column, foam samples passed into a quartz cell mounted on an inverted microscope (Axiovert-25, Carl Zeiss Jena GmbH, Germany) equipped with a CCD camera (Kappa Opto-Electronics GmbH, Germany) for bubble size analysis. Steady-state conditions were assumed when both torque and foam density were constant over time.

2.3. Characterization of matrix and foams

The rheological properties of the continuous phase were measured using a stress-controlled rheometer (SR-5, Rheometric Sci., USA) equipped with a Peltier circulator for temperature control. A parallel-plate geometry (40 mm diameter) was used for all rheological tests. Viscosity (η), shear stress ($\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$), first normal-stress difference (N_1), and Weissenberg number ($Wi = N_1/(2\eta\dot{\gamma})$) were determined under high shear conditions at 25 °C, except otherwise mentioned. The surface tension (σ) was measured using a K12 tensiometer (Krüss GmbH, Germany) using the Wilhelmy's plate method at 20 °C for 1 h without dilution, except for PAA formulations due to bulk elasticity. In this case, the results showed however that the 0.01% (w/w) PAA addition did not change significantly the surface properties of the continuous matrix. This method is however not able to measure dynamic interfacial properties, such as interfacial elasticity. It is however expected that interfacial elasticity is weak for all formulations, except those including whey proteins. For this reason, commercial whey proteins, the dynamic interfacial properties of which had been extensively studied by Rouimi et al. (2005) were used.

Foams were characterized by their gas volume fraction (ε) or their overrun (ϕ) using Eq. (3) and density measurements for the continuous phase (ρ_L) and the foam (ρ_F), respectively.

$$\phi = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} = \frac{\rho_L - \rho_F}{\rho_F} \quad (3)$$

The effectiveness of gas dispersion during continuous foaming operation was calculated as the ratio of ε over the maximum gas hold-up ε_t deduced from a mass balance on the gas phase:

$$\varepsilon_t = \frac{G}{L + G} \quad (4)$$

The bubble size distribution and the Sauter diameter (d_{32}) were estimated from at least five images captured by the CCD camera for each set of operating conditions using an image analysis software package (Image-Pro + 4.01, MediaCybernetics, USA). A minimum of 500 bubbles were analyzed for statistical purpose. The Weber number in the laminar regime was estimated as follows:

$$We = \frac{\mu \cdot (K_S N) \cdot d_{32}}{\sigma} \quad (5)$$

In Eq. (5), N is rotation speed, while μ and K_S are respectively the viscosity of the dispersion and the dimensionless shear rate constant estimated using “a Couette analogy” based on a “virtual Couette geometry” (Thakur et al., 2004), so that:

$$\dot{\gamma} = K_S N \quad (6)$$

This methodology consists in using the foaming device as a rheometer with torque measurements on the shaft of the impeller. The objective is to define a virtual Couette geometry of same stator diameter (35 mm) and impeller length ($L_0 = 19.5$ cm) as the foaming device for which the internal cylinder requires similar power input as the foaming device at the same rotation speed. This geometry was deduced in a previous work using Newtonian fluids (Thakur et al., 2004). K_S was estimated from the theoretical relations available for the concentric-cylinder virtual geometry. Similarly, the viscosity of the fluid could be deduced from momentum balance at a particular radius r_0 in the virtual geometry:

$$\mu = \frac{C}{2\pi r_0^2 \cdot L_0 \cdot K_S N} \quad (7)$$

Thakur et al. (2004) estimated r_0 for the present foaming device and showed a good agreement between predicted and measured viscosities, both for Newtonian and power-law fluids. During foaming experiments, the measured viscosity was denoted as “process viscosity” and noted μ in order to avoid confusion with the viscosity of the continuous phase η . μ was deduced from torque (C) measurements using Eq. (7). This equation applied in the narrow annular gap column, provided Reynolds number lower than 20, which was always verified in this work. For foams, this approach is superior to the others described in the literature:

- Hanselmann and Windhab (1999) measured foam viscosity offline. They pointed out the experimental difficulty for such measurements. They also considered their rotor-stator device (both being equipped with pins) as a perfect thin-gap Couette device to estimate $\dot{\gamma}$ and did not discuss the impact of this approximation. Indeed, Couette flow is a pure shear-driven flow, while pins add a pressure-driven component to the hydrodynamics (Stranzinger, Feigl, & Windhab, 2001).
- Balerin et al. (2007) used the viscosity of the continuous phase in We expression, which may be questionable as $\varepsilon = 50\%$ in their work. The pressure-driven component of shear was disregarded, as above. They attributed the discrepancies between experiments and theoretical considerations only to viscous heating.

The advantages of the Couette analogy are therefore that it takes into account the influence of the real geometry of the foaming device in laminar flow conditions and it may also account for viscous heating. Its main limitation is that μ is meaningful only when the gas–liquid dispersion is a pseudo-homogeneous fluid, which occurs only when the gas phase is totally dispersed into the matrix, for example when a foam structure is formed.

3. Results and discussion

3.1. Gas dispersion in formulations without surfactants

In this section, the objective is not to form foams, but to study gas dispersion in viscous media for operating conditions similar to those applied in the continuous foaming process. It is however clear that without surface-active agents, blow-by will occur, which means that only a fraction of the gas phase will be dispersed. Similarly, the dispersion cannot be stable over time. Nevertheless, the extent of blow-by and the average bubble size of the fraction of the gas phase dispersed are informative on the effectiveness of the mixing process. The results will serve as a reference for a comparison with other formulations. The objective is also to discuss whether the results are in agreement with theoretical considerations of Section 1 despite coalescence and blow-by.

First, glucose syrup solutions were always Newtonian. Viscosity could be varied using both temperature (T) and the mass fraction of glucose syrup (w_s). For the temperature (10–25 °C) and w_s (50–68%) ranges, $\eta(T)$ evolution could be fitted adequately using the following three-parameter model, which is in good qualitative agreement with the results of Balerin et al. (2007) for similar model media:

$$\log[\eta(T)] = -4.01 \cdot w_s + 18.4 \cdot \exp(5.85 \cdot w_s) \cdot \frac{1}{T} \quad (R^2 = 0.998) \quad (8)$$

This relation covers therefore the desired viscosity range (1–4 Pa s) at operation temperature (Fig. 1).

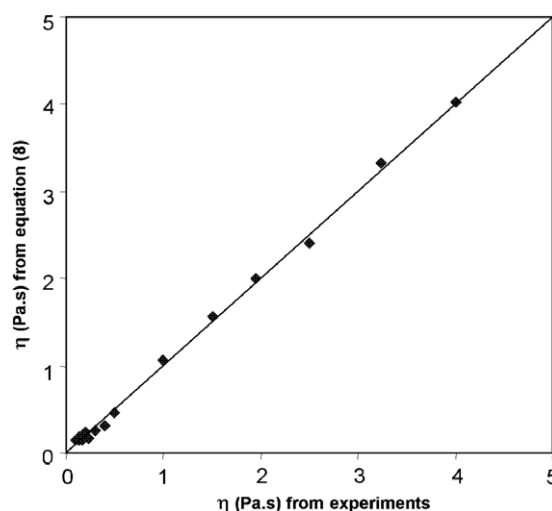


Fig. 1. Comparison between experimental and predicted values (Eq. (8)) of the viscosity of glucose syrup solutions.

Table 1

Summary of d_{32} values in surfactant-less glucose syrup solutions as a function of η , N and G/L

G/L (mL/min)	N (rpm)	d_{32} (μm)		
		$\eta = 1$ Pa s	$\eta = 1.5$ Pa s	$\eta = 2$ Pa s
5/30	400	117	119	81
	800	96	41	66
	1200	90	43	95
	1600	45	49	139
10/30	400	60	59	Too important blow-by
	800	53	46	
	1200	50	49	
	1600	43	46	
15/30	400	29	68	Too important blow-by
	800	26	56	
	1200	28	45	
	1600	33	44	

Experimental results showed, as expected, that blow-by occurs and that it increased with increasing viscosity (Table 1). This increase was so strong that statistically-consistent bubble size measurements were not possible when η was higher than 2 Pa s. The influence of rotation speed on bubble size distribution is illustrated by Fig. 2a at $\eta = 1$ Pa s and low G/L ratio. More detailed results are summarized in Table 1. As We_C should be constant at constant viscosity for Newtonian fluids if coalescence is negligible (Grace, 1982), d_{32} should vary as $1/N$ (Eqs. (2) and (6)). Table 1 shows that increasing N provided generally smaller bubbles characterized by a more homogeneous distribution within the matrix, particularly at low η and G/L (Fig. 2a). Actually, high rotation speed changed the distribution shape from bimodal to monomodal, which confirms the positive role of N on gas dispersion. Indeed, bimodal shapes correspond to poor dispersion conditions in the continuous

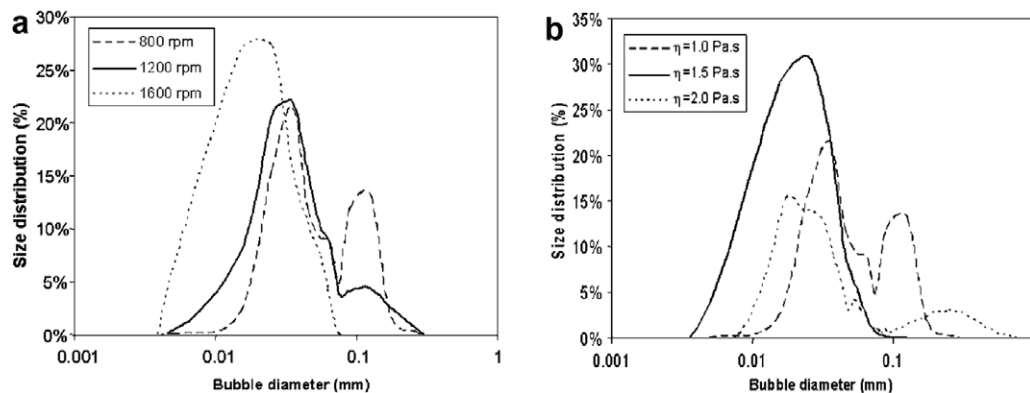


Fig. 2. Evolution of bubble size distribution in glucose syrup solutions for: (a) $\eta = 1$ Pa s and $G/L = 5/30$ as a function of N ; (b) $G/L = 5/30$ and $N = 800$ rpm as a function of η .

foaming device used in this work. However, d_{32} never followed quantitatively the $1/N$ trend, because the above-mentioned assumptions were not verified: the apparent viscosity of the medium surrounding each bubble varied even when η was constant and coalescence was not negligible. Indeed, high N values should increase the collision frequency between bubbles and favour coalescence. As N enhances break-up and coalescence at the same time, an optimum d_{32} value could be expected. A minimum d_{32} value appears slightly when G/L was increased up to 15/30, but more markedly when matrix viscosity was increased at $G/L = 5$ (Table 1), which confirms the key role of coalescence. Additionally, the role of η is twofold:

- It should favour break-up because it increases the viscous forces acting on bubbles (Eq. (2)) at constant N and it also delays coalescence because film drainage between deformable mobile interfaces is longer (Chesters, 1991).
- It makes also break-up more difficult because it increases the critical Weber number. Indeed, We_c is known to rise when $1/\eta$ decreases for a viscosity ratio lower than 1 (Grace, 1982; Walstra, 2003; Williams et al., 1997).

As a result, an optimum viscosity for which bubble size is minimum should be observed. Although it is not the aim of this work to find this optimum, Fig. 2b and Table 1 show clearly that d_{32} value was usually lower at $G/L = 5/30$ for $\eta = 1.5$ Pa s than for $\eta = 1$ Pa s and $\eta = 2$ Pa s, respectively. Similarly, monomodal bubble size distributions appeared more frequently for 1.5 Pa s solutions at low G/L , which indicates that the optimum viscosity should be around 1.5 Pa s. These results explain the increase of blow-by intensity at 2 Pa s by the lower efficiency of break-up for viscous fluids of higher viscosity (Table 1).

At constant N and viscosity, the influence of the G/L ratio should be governed by coalescence due to increased collision frequency when G is increased. Such a behaviour had usually been observed in the turbulent regime (Hu, Nienow, & Pacek, 2003). In the laminar regime, this effect should be enhanced when viscosity is increased. This point is demonstrated by Table 1 and qualitatively illustrated by Fig. 3a for bubble size distributions: d_{32} values were minimum around 1.5 Pa s for $G/L = 5/30$; for $G/L = 10/30$, the expected optimum viscosity was probably between 1 and 1.5 Pa s, while it was probably close to or even lower than 1 Pa s for $G/L = 15/30$. At constant matrix viscosity, d_{32} should increase with higher G/L values. However,

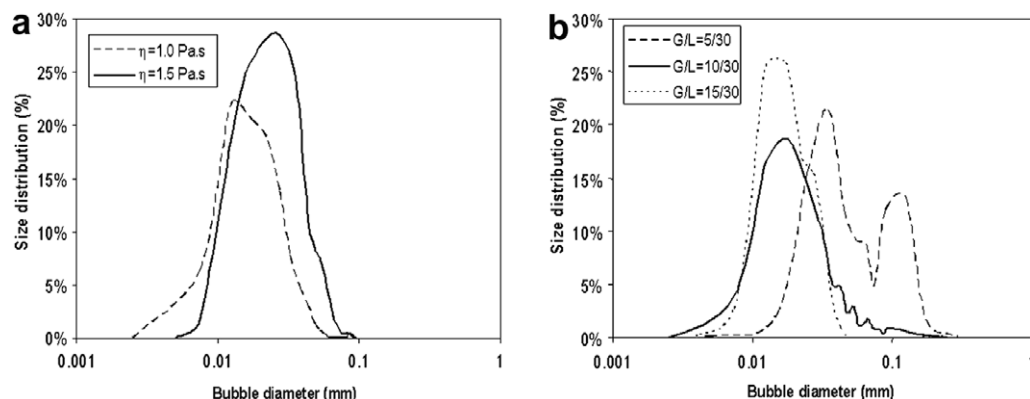


Fig. 3. Evolution of bubble size distribution in glucose syrup solutions for: (a) $G/L = 15/30$ and $N = 1600$ rpm (data for $\eta = 2$ Pa s not available due to blow-by); (b) $\eta = 1$ Pa s and $N = 800$ rpm as a function of G/L .

unexpected results were obtained when the effect of G/L was investigated. These are quantified in Table 1 and illustrated by Fig. 3b that exhibits a d_{32} decrease and bubble size distributions that tend to be monomodal when G/L increases. Indeed, one can consider that each bubble is subjected to the shear forces induced by the pseudo-continuous medium around it. Even though the apparent viscosity of the surrounding medium can be approximated by the process viscosity (Eq. (5)) only when no blow-by occurs, the decrease of power requirements usually observed when aeration is increased can still be interpreted as a decrease of the apparent viscosity, even when Eq. (7) is only a rough approximation. From the above considerations, one can conclude that an optimum G/L value should probably exist in order to minimize d_{32} , even though this does not really emerge from Table 1.

Despite the complex evolution of bubble size, experimental data can however be explained qualitatively using the Weber number approach. The decrease of d_{32} versus N is in qualitative agreement with theoretical considerations. The influence of coalescence may be considered as an additional contribution that increases We_C both as a function of N and G . An additional parameter that must be taken into account is the decrease of the process viscosity that reduces simultaneously We and We_C when N and G increase. The minimum bubble size appears as a function of N and η when the increase of process viscosity becomes slower than that of We_C . Matrix elasticity increases We_C . As a conclusion, it appears that the effectiveness of gas dispersion in terms of gas fraction and bubble size is difficult to predict in surfactant-less purely viscous media, even in term of bubble size because of the interplay between operating conditions and matrix properties on coalescence and break-up that often exhibits self-compensation effects.

However, an unresolved question is the effect of bulk elasticity on gas dispersion. This was studied by the addition of 0.01% and 0.05% (w/w) PAA in 1 Pa s glucose syrup solutions. Rheological measurements showed that PAA solutions behaved as Boger fluids with $\eta = 1.1$ Pa s and $\eta = 2.1$ Pa s respectively (between 10 and 10^3 s⁻¹), with measurable first normal-stress difference. Surface tension was not significantly modified by PAA, as mentioned in Section 2.3. In the shear rate range of interest deduced from Eq. (6), 10^2 – 10^3 s⁻¹, Wi was nearly constant for both fluids, but increased from 2 ± 0.5 to 8 ± 1 when PAA content increased from 0.01% to 0.05%. Gas dispersion exper-

iments showed that stable foams with gas fraction about 50% of the maximum value could be obtained for the 0.01% PAA solution at low rotation speed, which is higher than in glucose syrup without PAA. However, this increase was mainly due to the presence of far larger bubbles. Indeed, bubble sizes were far higher than in glucose syrup solutions of similar viscosity (Fig. 4a and b). An increase of rotation speed favoured blow-by, especially for N higher than 1200 rpm. Indeed, the matrix elasticity is known to enhance bubble deformation (Mighri et al., 1998), inhibit bubble coalescence (De Kee et al., 1990), but also delay break-up for low-viscosity dispersed phases (Mighri et al., 1998), which means that We_C should increase with matrix elasticity. Experimental data with $Wi = 2$ can therefore be explained by the increase of d_{32} due to reduced breakage coupled to the inhibition of coalescence rate that slows down plug formation at low N . These effects decline with an increase of rotation speed, as shown by Fig. 5, leading both to smaller bubbles and to lower gas dispersion effectiveness. These results are qualitatively confirmed for a 0.05% PAA solution for which $Wi \approx 8$ in comparison to the purely viscous $\eta = 2$ Pa s glucose syrup solution: bubble size increased with Wi , but bubble concentration decreased due to coalescence (Fig. 4c and d). As a conclusion, bulk elasticity has a strong effect on gas dispersion. It corresponds to an additional parameter that contributes to increase We_C , which is in accordance with experimental data on single drops.

3.2. Foam formation using whey proteins

Whey proteins are good foaming agents that are able to inhibit or slow down coalescence and to form abundant foams with an interesting stability over time. The addition of 2% whey proteins in a 1 Pa s glucose syrup increased matrix viscosity ($\eta = 1.3$ Pa s), though the fluid remained Newtonian, and lowered surface tension ($\sigma \approx 50$ mN/m). Experiments confirmed that proteins allowed a total incorporation of the gas phase in the gas flow rate range studied (Fig. 6). Up to 100% overrun was achieved with a gas dispersion effectiveness $\varepsilon/\varepsilon_t$ about 100% when $G/L = 30/30$. However, Fig. 6 displays that $\varepsilon/\varepsilon_t$ decreased when G was 30 mL/min and N was higher than 800 rpm. This shows that when G and N were high, proteins could not completely inhibit coalescence, which is in agreement with the results of Hu et al. (2003). Conversely, increasing N was

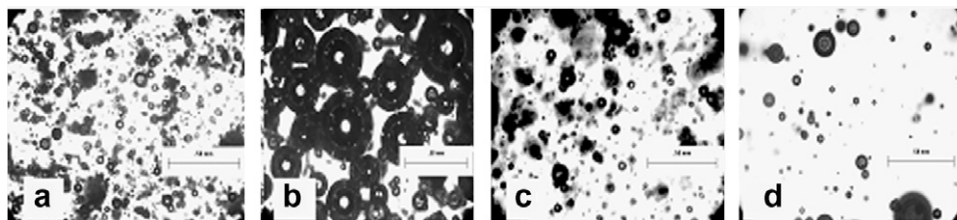


Fig. 4. Bubble images for best conditions of gas dispersion: (a) 1 Pa s glucose syrup; (b) 1 Pa s glucose syrup + 0.01% PAA (c) 2 Pa s glucose syrup; (d) 1 Pa s glucose syrup + 0.05% PAA.

beneficial when G was 10 or 20 mL/min, in agreement with Eq. (2). Bubble size distributions were always monomodal;

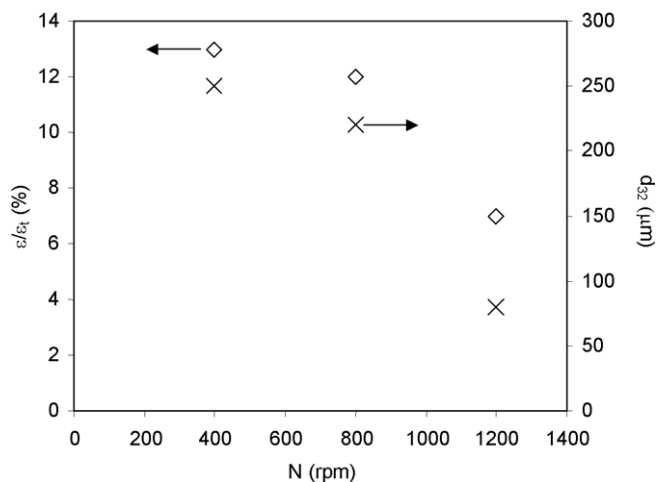


Fig. 5. Evolution of ϵ/ϵ_t and d_{32} with N for 0.01% PAA glucose syrup solutions ($G/L = 10/30$).

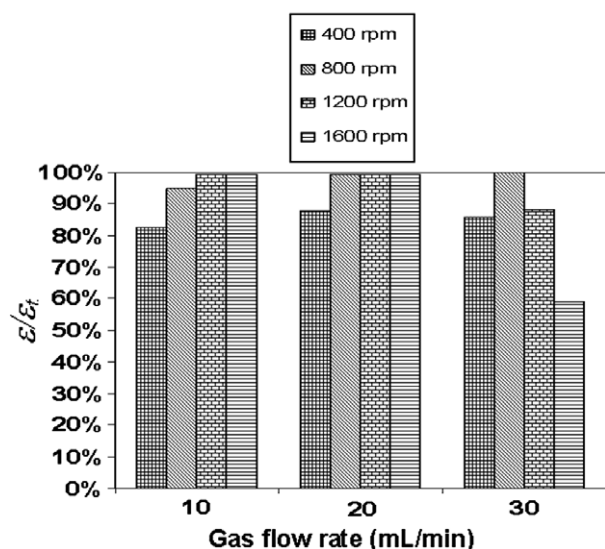


Fig. 6. Evolution of foaming effectiveness as a function of G/L and N for 1 Pa s glucose syrup + 2% whey proteins.

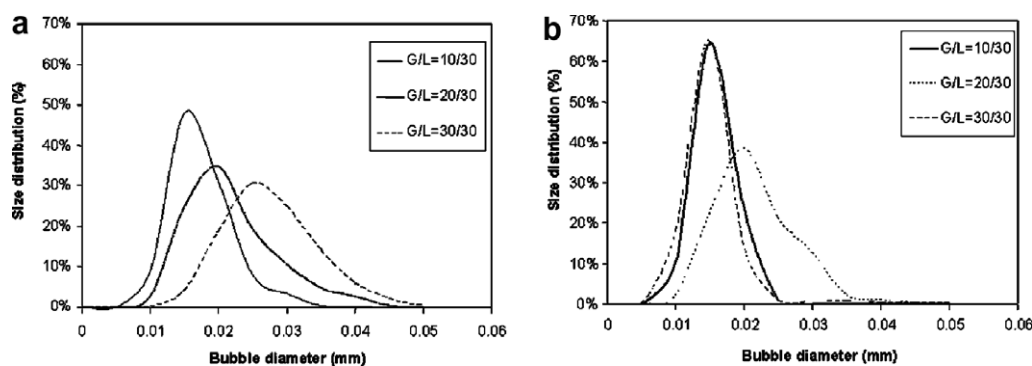


Fig. 7. Evolution of the bubbles size distribution as a function of G/L in the 1 Pa s glucose syrup + 2% whey proteins for: (a) $N = 400$ rpm; (b) $N = 1600$ rpm.

d_{32} values were far lower than in glucose syrup solutions and always between 16 and 24 μm . Bubble size distributions widened and d_{32} increased slightly with G , as illustrated by Fig. 7a. However, when coalescence became significant ($G = 30$ mL/min, $N = 1600$ rpm), d_{32} decreased and was very close to the values observed for $G = 10$ mL/min (Fig. 7b). Apparently, foaming seems to proceed as if the effective gas flow rate was lower, while plugs were bypassed.

Unexpectedly, d_{32} depended slightly on rotation speed for whey proteins-stabilized foams, inducing variable We values based on η (Eq. (1)). However, using the process viscosity μ (Eq. (5)), We values were nearly constant, about $We_C = 0.3 \pm 0.1$ (Fig. 8). This is in agreement with the results of Jansen et al. (2001) who used the average emulsion viscosity in the Weber number to predict the average drop size in concentrated emulsions. It is also in accordance with the results of Williams et al. (1997) who found We_C constant over four decades of viscosity ratio for a single oil drop in water with 1 g/L β -lactoglobulin because of the highly rigid interfacial network formed by this protein. Consequently, it appears that even in a Newtonian matrix, viscous forces contributing to bubble break-up follow a shear-thinning behaviour, as μ always decreased when N increased. This relation applied also when $G = 30$ mL/min and $N = 1600$ rpm, which means that it takes also coalescence into account when blow-by remains limited. In comparison to surfactant-less experiments, the sensitivity of We_C to rotation speed, gas flow rate and coalescence is dramatically reduced, which agrees with literature data in the presence of whey proteins.

3.3. Influence of Tween 80 and gelatin as foaming agents

When 2% Tween 80 was used as a foaming agent in a 1 Pa s glucose syrup solution, η increased to 1.5 Pa s and surface tension decreased to 35.5 mN/m. However, a total incorporation of the gas phase could never be achieved and blow-by was observed, regardless of rotation speed and G/L ratio in the range studied. This proved that the dynamic interfacial properties of the foaming agents played a far stronger role on foaming than equilibrium properties, such

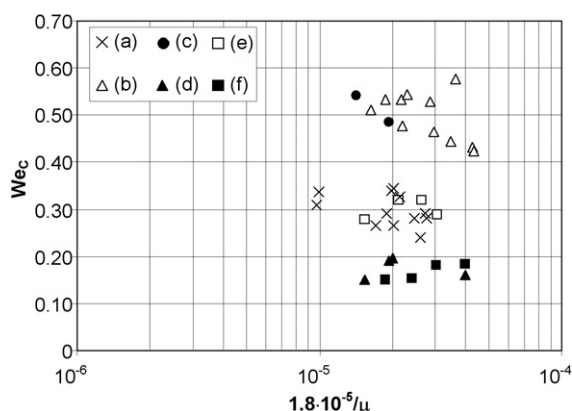


Fig. 8. Comparison of We_C values for glucose syrup solutions with: (a) 2% whey proteins, (b) 0.25–0.50% gelatin, (c) 2% whey proteins + 2% Tween 80, (d) 2% whey proteins + 0.25% gelatin, (e) 2% whey proteins + 0.1% PAA ($G/L = 10/30$), (f) 2% whey proteins + 0.1% PAA ($G/L = 20/30$).

as surface tension. Indeed, whey proteins exhibit high interfacial elasticity at gas–liquid interfaces, which is not the case of emulsifiers in general (Rouimi et al., 2005).

When a mixture of 2% whey proteins and 2% Tween 80 was used, viscosity increased to 1.6 Pa s, but σ remained at 35.5 mN/m, which shows that Tween 80 was able to completely displace whey proteins from the air/water interfaces. Gas dispersion was however improved and the $\varepsilon/\varepsilon_t$ ratio reached 80% at 400 rpm for $G/L = 10/30$, but this parameter fell dramatically when N was increased and blow-by started for N higher than 1200 rpm. This showed that the stabilizing ability of proteins against coalescence was dramatically reduced. In this case, We_C values were higher than 0.3. This result is in agreement with Williams et al. (1997) data. These authors showed that while whey proteins-stabilized droplets exhibit constant and low We_C values versus viscosity ratio (due to the formation of a highly rigid film), fluid films formed by surfactants or caseins on droplets display the conventional decrease of We_C as a function of the viscosity ratio when this is lower than 1. With emulsifiers, film mobility can provide higher resistance to break-up and even lead to higher We_C as a function of the surfactant content (Janssen et al., 1994; Williams et al., 1997).

Gelatin is the only protein that is considered as a hydrocolloid. It should therefore confer both foaming and texturing properties to glucose syrup solutions. However, when 0.25% and 0.50% gelatin were added in a 1 Pa s syrup, η remained nearly unchanged, the matrix was apparently inelastic and σ was 44 mN/m, regardless of gelatin content. Foaming experiments showed that $\varepsilon/\varepsilon_t$ never reached 100%, regardless of operating conditions (Fig. 9). The ratio even fell at high N and G/L values because of blow-by, which shows that coalescence developed with rotation speed. The increase of gelatin content did not change significantly foaming effectiveness (Fig. 9). When $\varepsilon/\varepsilon_t$ increased with a further addition of gelatin, this was mainly due to an increase of d_{32} , rather than bubble number. This confirms that foaming was not limited by protein content, but probably by the slower development of the interfacial elasticity due to proteins when gelatin was used instead of whey proteins (Davis & Foegeding, 2004; MacKie, Gunning, Ridout, & Morris, 1998). Surprisingly, We_C was nearly constant, but equal to 0.5 ± 0.1 , which is in agreement with this assumption (Fig. 8). As for whey proteins at high G/L ratio, it is worthy of note that gas in excess has only little influence on d_{32} .

3.4. Foam formation using whey proteins in modified matrix

From the above results, it was interesting to attempt to enhance foaming of 2% whey proteins formulations by modifying the rheology of the matrix. The addition of 0.01% PAA in 2% whey protein media, did not modify σ , increased slightly viscosity ($\eta = 1.5$ Pa s) in comparison to whey proteins solutions, but elasticity was lower than in PAA solutions without proteins ($Wi \approx 0.5$ in the range of shear rate studied). Gas dispersion exhibited always total incorporation, regardless of N and G/L . Consequently, PAA seemed to inhibit coalescence in comparison to Fig. 7. However, d_{32} was larger with PAA, but decreased when N increased for $G/L = 10/30$ (Fig. 10a). When G/L was 20/30, bubbles were even smaller with more homogeneous distributions and d_{32} was nearly independent of N (Fig. 10b). This unexpected behaviour may be explained

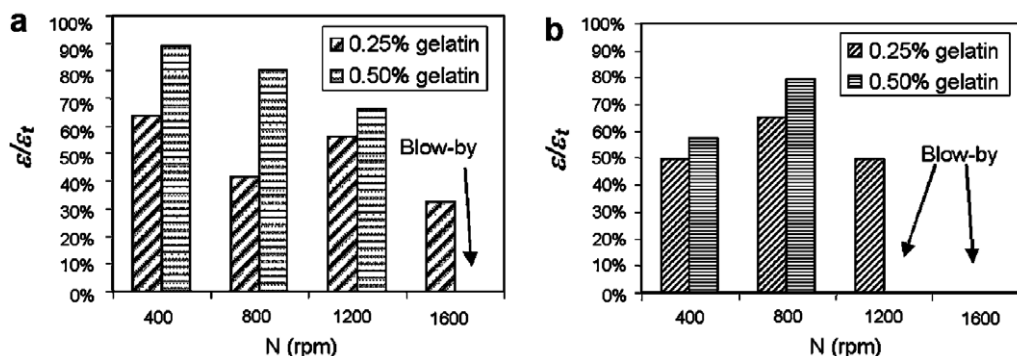


Fig. 9. Evolution of foaming effectiveness in 0.25% and 0.50% gelatin glucose syrup solutions as a function of N for: (a) $G/L = 10/30$; (b) $G/L = 20/30$.

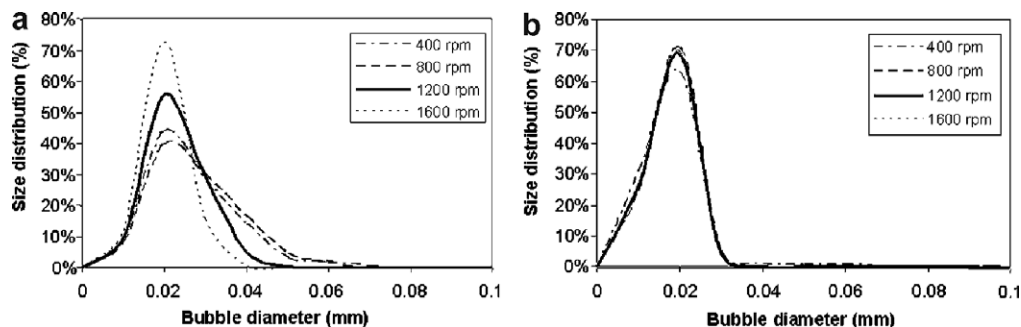


Fig. 10. Evolution of the bubble size distribution in 2% whey proteins + 0.01% PAA glucose syrup solutions as a function of N for: (a) $G/L = 10/30$; (b) $G/L = 20/30$.

as follows: We_C was slightly affected by N for both flow rate ratios, but halved from 0.30 ± 0.05 for $G/L = 10/30$ to 0.15 ± 0.03 for $G/L = 20/30$ (Fig. 8), which shows that PAA affects bubble–bubble interactions, probably because bubble deformation may be enhanced by elastic effects. This should favour simultaneously break-up and coalescence, but coalescence is inhibited both by whey proteins and bulk elasticity, while whey proteins favour break-up (Williams et al., 1997). As a result, increasing G probably enhances interfacial forces exerted by the dispersion on a bubble, which favours particularly break-up.

When 0.25% gelatin was added instead of PAA to 2% whey proteins media, viscosity was similar ($\eta = 1.5$ Pa s), the matrix was apparently inelastic and σ did not change, which shows that gelatin cannot displace whey proteins from the air–water interfaces. $\varepsilon/\varepsilon_t$ ratio was always 100%, which displayed total gas incorporation, regardless of operating conditions. Bubble size varied only slightly with N , as expected, but size distributions were more homogeneous with lower d_{32} values (10–15 μm) than in other model fluids including whey proteins only. Gelatin addition seemed therefore to inhibit bubble coalescence in comparison to Fig. 6 at high N values. Additionally, We was nearly constant with We_C about 0.15 ± 0.05 (Fig. 8). This behaviour could be explained by the cooperative adsorption reported for β -lactoglobulin/gelatin mixtures by Chen and Dickinson (1995), with a secondary adsorbed layer formed by gelatin that protects the primary layer of β -lactoglobulin. Contrary to PAA that acts mainly through matrix elasticity, gelatin reinforces the interfacial properties of whey proteins, making the interfacial network more rigid. As a result, gelatin–whey proteins mixtures seem to be very interesting foaming agents for continuous foaming operation in the laminar regime because they are expected to display constant We_C lower than whey proteins solutions over a wide range of viscosity ratio.

4. Conclusions

The effectiveness of gas dispersion in terms of gas fraction and bubble size is difficult to predict in the laminar regime in surfactant-less media because of the strong interplay between operating conditions and matrix properties

on bubble deformation, coalescence and break-up, that often exhibits self-compensation effects, although they follow qualitatively theoretical considerations. For example, rotation speed favours both break-up and coalescence, which could give either larger or smaller bubbles as a function of N and G/L values. Consequently, only population balance models might predict quantitatively gas dispersion, though none of the models described at the moment seem able to achieve this objective for high gas content in viscoelastic media. Bulk elasticity inhibits coalescence, but delays also break-up, which favours stability, but makes gas dispersion more difficult.

However, the addition of whey proteins provides often stable foams with total gas incorporation for which d_{32} could be predicted using $We = We_C = 0.3$, regardless of N and G/L , provided We was defined using the process viscosity measured during foaming. With gelatin instead of whey proteins, gas dispersion was more difficult, but bubble size followed $We = 0.5$. Conversely, gelatin–whey proteins mixtures decreased We_C by reinforcing the rigidity of the interfacial film by cooperative adsorption. PAA–whey proteins mixtures exhibited similar trends, but We_C decreased when G increased due to coalescence inhibition combined to higher bubble-dispersion interactions. Conversely, We_C was not constant when emulsifiers or proteins/emulsifiers mixtures were used as foaming agents because the dynamics of their interfacial properties differ widely from those of whey proteins, which was consistent with literature data obtained on droplets and emulsions. This may limit the applicability of the simple $We = We_C$ model with a constant We_C in food when emulsifiers and proteins are used in combination.

References

- Balerin, C., Aymard, P., Ducept, F., Vaslin, S., & Cuvelier, G. (2007). Effect of formulation and processing factors on the properties of liquid food foams. *Journal of Food Engineering*, 78, 802–809.
- Campbell, G. M., & Mougeot, E. (1999). Creation and characterization of aerated food products. *Food Science and Technology*, 10, 283–296.
- Chen, J., & Dickinson, E. (1995). Protein/surfactant interfacial interactions. III: Competitive adsorption of protein + surfactant in emulsions. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 101, 77–85.

- Chesters, A. K. (1991). The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 69A, 259–270.
- Davis, J. P., & Foegeding, E. A. (2004). Foaming and interfacial properties of polymerized whey protein isolate. *Journal of Food Science*, 69C, 404–410.
- De Kee, D., Chhabra, R. P., & Dajan, A. (1990). Motion and coalescence of gas bubbles in non-Newtonian polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 37, 1–18.
- Dickinson, E. (1992). *An introduction to food colloids*. Oxford (UK): Oxford University Press (p. 207).
- Djelveh, G., & Gros, J. B. (1995). Estimation of physical properties of foamed foods using energy dissipation in scraped-surface heat exchangers. *Journal of Food Engineering*, 26, 45–56.
- Edwards, D. A., Brenner, H., & Wasan, D. T. (1991). *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Boston, MA (USA): Butterworth-Heinemann (p. 558).
- Flumerfelt, R. W. (1972). Drop breakup in simple shear fields of viscoelastic fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11, 312–318.
- Grace, H. P. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14, 225–277.
- Hanselmann, W., & Windhab, E. (1999). Flow characteristics and modelling of foam generation in a continuous rotor/stator mixer. *Journal of Food Engineering*, 38, 393–405.
- Hu, B., Nienow, A. W., & Pacek, A. W. (2003). The effect of sodium caseinate concentration and processing conditions on bubble sizes and their break-up and coalescence in turbulent, batch air/aqueous dispersions at atmospheric and elevated pressures. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 31, 3–11.
- Jansen, K. B. M., Agterof, W. G. M., & Mellema, J. (2001). Droplet breakup in concentrated emulsions. *Journal of Rheology*, 45, 227–236.
- Janssen, J. J. M., Boon, A., & Agterof, W. G. M. (1994). Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in simple shear flow. *AIChE Journal*, 40, 1929–1939.
- Jones, D. B., & Middelberg, A. P. J. (2003). Interfacial protein networks and their impact on droplet breakup. *AIChE Journal*, 49, 1533–1541.
- Mackie, A. R., Gunning, A. P., Ridout, M. J., & Morris, V. J. (1998). Gelation of gelatin – Observation in the bulk and at the air–water interface. *Biopolymers*, 46, 245–252.
- Mighri, F., Carreau, P. J., & Ajji, A. (1998). Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow. *Journal of Rheology*, 42, 1477–1490.
- Rouimi, S., Schorsch, C., Valentini, C., & Vaslin, S. (2005). Foam stability and interfacial properties of milk protein surfactant systems. *Food Hydrocolloids*, 19, 467–478.
- Stanley, D. W., Goff, H. D., & Smith, A. S. (1996). Texture–structure relationships in foamed dairy emulsions. *Food Research International*, 29, 1–13.
- Stranzinger, M., Feigl, K., & Windhab, E. (2001). Non-Newtonian flow behaviour in narrow annular gap reactors. *Chemical Engineering Science*, 56, 3347–3363.
- Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2003). Foaming of commercial grade food products in a continuous stirred column. *Chemical Engineering Research and Design*, 81, 1083–1089.
- Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2005). Combined effects of process parameters and composition on foaming of dairy emulsions at low temperature in an agitated column. *Journal of Food Engineering*, 68, 335–347.
- Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2006). Effect of pH of food emulsions on their continuous foaming using a mechanically agitated column. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 7, 203–210.
- Thakur, R. K., Vial, Ch., Djelveh, G., & Labbafi, M. (2004). Mixing of complex fluids with flat-bladed impellers: Effect of impeller geometry and highly shear-thinning behaviour. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1211–1222.
- Van Aken, G. (2001). Aeration of emulsions by whipping. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190, 333–354.
- Vial, Ch., Thakur, R. K., Djelveh, G., & Picgirard, L. (2006a). Continuous manufacturing of a light-textured foamed fresh cheese by dispersion of a gas phase. I. Influence of process parameters. *Journal of Food Engineering*, 77, 1–13.
- Vial, Ch., Thakur, R. K., Pérez Quintáns, A., Djelveh, G., & Picgirard, L. (2006b). Continuous manufacturing of a light-textured foamed fresh cheese by dispersion of a gas phase. II. Influence of formulation. *Journal of Food Engineering*, 77, 14–26.
- Walstra, P. (2003). *Physical chemistry of foods*. New York, NY (USA): Marcel Dekker Inc. (p. 807).
- Williams, A., Janssen, J. J. M., & Prins, A. (1997). Behaviour of droplets in simple shear flow in the presence of a protein emulsifier. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125, 189–200.

Effect of Matrix Elasticity on the Continuous Foaming of Food Models

I. Narchi · Ch. Vial · G. Djelveh

Received: 11 December 2007 / Accepted: 10 January 2008
© Humana Press Inc. 2008

Abstract The aim is to understand the effect of matrix elasticity on continuous foaming using food models based on glucose syrup. This was modified by adding polyacrylamide (PAA) with 2% whey protein isolate (WPI) or Tween 80 as foaming agents. Foaming was conducted in a stirred column. Rotation speed N and gas-to-liquid flow ratio (G/L) were varied. Overrun, average bubble size d_{32} , texture and stability were measured using densimetry, image analysis, and rheometry, respectively. Experimental results showed that 0.01% PAA did not modify the viscosity of 2% WPI models, but conferred low elastic behavior. PAA (0.05%) doubled matrix viscosity and drastically increased elasticity. The increase of elasticity became slower for further PAA addition. Foaming experiments demonstrated that theoretical overrun could not be achieved for inelastic WPI models in two cases: for high viscosity and low N , as dispersion effectiveness was reduced; for high G/L and N because of enhanced coalescence. Matrix elasticity was shown to increase overrun at constant viscosity for high G/L by enhancing interface stabilization. However, in elastic models, gas dispersion was more difficult and d_{32} was higher than in inelastic fluids of similar viscosity. Finally, when the limiting step was dispersion, foaming was shown to be negatively affected by matrix elasticity.

Keywords Foamed food · Foaming process · Matrix elasticity · Matrix viscosity

Introduction

Whipping or foaming process denotes a unit operation of food engineering that consists of the dispersion and the stabilization of a gas phase in the form of bubbles into a continuous liquid phase or a semi-solid matrix. Its objective is to confer to a food material an aerated structure similar to that of wet foams. The expression “foaming” is preferred when the operation is carried out continuously under steady state conditions. Foaming and whipping

I. Narchi (✉) · C. Vial · G. Djelveh
Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique, Université Blaise Pascal, 24 av. des Landais, BP 206,
63174 Aubière cedex, France
e-mail: issa.narchi@univ-bpclermont.fr

correspond to a mechanical treatment that requires gas injection or surface aeration; this is usually applied to food when the gas phase is not produced through chemical (e.g., using sodium bicarbonate) or biochemical ways (yeast dough...). This situation corresponds to many industrial products such as desserts (fruit fools, chocolate mousse, whipped cream, ice cream, meringue...), to mousses based on meat, fish or vegetable, but also to some cakes and biscuits (sponge cake, lady finger batter...) and to some fermented food (spreadable cheeses...). If foaming operation has been devoted to make lighter products, it is also able to modify the visual aspect and to provide a softer texture to food products. Indeed, the presence of a dispersed gas phase confers simultaneously cohesion, scoopability and spreadability, together with a more homogeneous aspect and a more uniform distribution of flavors. As a result, foaming operation has been widely used in the nineties as a flexible tool for developing innovative food products adapted to consumer choice and needs, using air as a zero-cost ingredient [1, 2].

Although foaming is a unit operation used for centuries in food industry, it is however not fully understood yet because it involves a complex interplay between food formulation and process conditions. Indeed, the addition of gas phase modifies drastically the microstructure of the raw material. The end-use properties of the resulting foam depend on its gas content (namely, the overrun) and on the size and the morphology of bubbles, but also on the distribution of the ingredients between the matrix and the gas-liquid interfaces [3]. If the effect of ingredients on whipping, such as proteins, fat or stabilizers (mainly gelatin and polysaccharides) has been studied for a long time, most contributions on ingredients have dealt only with the ability of proteins to form and to stabilize foams in model systems (mainly proteins in water, sometimes with one additive), rather than in complex food [4, 5]. This neglects the possible interactions of proteins with other ingredients and there is still much to understand on the interactions between ingredients during foaming. Similarly, the respective influences of the geometry of the foaming device and of operating conditions have been disregarded up to the early nineties [6, 7] using only kitchen mixers to conduct foaming [8]. The continuous foaming operation in a mechanically stirred foaming device had already been used to carry out foaming on several models and real foods, such as a white sauce [9], an ice cream mix [10], a spreadable cheese [11, 12] and dairy toppings [13]. Although the mechanisms of foaming and emulsification processes look similar (i.e. both require high mechanical stress to achieve dispersion of either a gas or an immiscible liquid phase), gas dispersion and stabilization are more difficult to achieve than emulsification because of the higher density difference between the continuous and the gas phases and also because of the higher interfacial tension of gas-liquid interfaces. As a result, the abundant literature on emulsion preparation cannot be directly applied to foaming operation and there is still much to discover on the technological aspects of foaming operation.

For real food, the attempts to correlate the properties of raw materials to their foaming ability, taking into account operating conditions, has been limited mainly to the respective effects of viscosity and surface tension [2], although food media are complex fluids that often exhibit viscoelastic properties. These result mainly from the presence of biopolymers, such as proteins, thickening and gelling agents, as well as colloidal particles (partially crystallized fat droplets, micelles, ice crystals...) that can interact through complex mechanisms, such as polymer entanglement, thermodynamic (in)compatibility, bridging, depletion... [14]. In particular, the influence of matrix elasticity on foaming of food products has been ignored. Indeed, viscoelastic media present the particularity to behave either as an elastic solid or a fluid as a function of the intensity and the frequency of the mechanical stress applied to them: The fluid behavior prevails for slow deformation and

low shear rate, while elasticity dominates at high deformation and shear rate. This is often accounted for using the dimensionless Deborah number (De) [15]:

$$De = \frac{t_f}{t_p} \quad (1)$$

in which t_f is the relaxation time scale of the fluid and t_p the time scale of the process. A particular manifestation of elasticity is the Weissenberg effect in stirred tanks [16]. This may be quantified using the dimensionless Weissenberg number (Wi) that corresponds to a particular form of De for shear-dominated flows:

$$Wi = \frac{N_1}{2\tau} \quad (2)$$

in which N_1 is the first normal stress difference that measures the anisotropy of the stress tensor due to elasticity, while τ is the viscous shear stress. Elasticity number (El) is often used in place of Wi to measure the anisotropy generated by elasticity under strain:

$$El = \frac{Wi}{Re} \text{ or } El = \frac{De}{Re} \quad (3)$$

In Eq. 3, Re is the dimensionless Reynolds number that corresponds to the ratio of inertial forces to viscous forces.

The main difficulty for investigating the influence of matrix elasticity in foaming operation applied to food products is that these media often exhibit simultaneously viscoelastic and pseudoplastic behaviors. Therefore, the first objective of this work was to define food models exhibiting simultaneously a Newtonian behavior rate in order to overshadow pseudoplasticity, together with measurable “elastic” normal forces. It should be mentioned that “Newtonian behavior” in this work means that the viscosity of the studied fluid does not depend on the shear rate, assuming laminar flow and constant temperature and pressure. Using the previous work of Narchi et al. [17], a Newtonian mixture including glucose syrup and a foaming agent (whey proteins or Tween 80) was selected as an inelastic model. Elasticity was induced by the addition of an elasticity promoter, i.e. polyacrylamide [18]. Then, the second objective of this paper was to better understand the role of matrix elasticity, both on the dispersion and the stabilization of gas phase.

Materials and Methods

Preparation of Food Models

Foaming experiments were carried out using a Newtonian glucose syrup as a food model. The amount of dehydrated glucose syrup (Glucidex IT21, *Roquette Frères*, France) in water was selected to adjust the viscosity of the continuous phase between 1 and 2 Pa s at 25°C, using previous results of Narchi et al. [17]. Two surface active agents were added at 2% (w/w). The first one consisted of whey proteins isolate (WPI) (Prolacta90, *Lactalis*, France) which is often used as a foaming agent in food because it provides abundant and stable foams. This behavior is often attributed in the literature to the formation of cohesive interfacial gels through disulfide bonds, which provides a high surface elasticity to the interface [5]. The second one belongs to the nonionic surfactant class: Tween 80 (*Acros Organics*, Belgium). It is known to form abundant dry foams in water, stabilized through Gibbs–Marangoni effect [19]. Narchi et al. [17] had already demonstrated that such additions neither modified the

Newtonian behavior of the food model, nor provided matrix elasticity. Finally, the synthetic polymer polyacrylamide (PAA) was used as an elasticity promoter because of its high water solubility and its ability to provide high elasticity in water at low concentration [18]. Thus, PAA was added in the syrup alone or together with one of the prior tensioactive agents. In this work, the amount of PAA used to modify the matrix elasticity of food models was varied between 0.01% and 0.1% (w/w) with the constraint to maintain a Newtonian behavior for viscosity in the range of shear that interests foaming process.

The preparation of models was carried out in a kitchen mixer (Stephan UMC 5, Germany) under vacuum at room temperature (about 25°C). The method consisted in adding successively in water: PAA (optional), foaming agents (optional), and finally dehydrated glucose syrup. Models were kept overnight at room temperature for aging. This aging period was necessary for the total hydration of proteins.

Foaming Process

The apparatus used for continuous foaming operation consisted of a three-stage jacketed column. This was mechanically stirred using a cross-blade impeller in each stage of the column. This device was used first by Djelveh and Gros [6] and described in detail in many other papers [9, 20]. The rotation speed of the impeller in the column (N) was varied between 400 and 1,600 rpm using a speed-controlled IK LaborTechnik RE-16 engine (Ika-Werke GmbH, Germany). The torque (T) between the shaft and the impeller was measured using a MR-D1 system (Ika-Werke GmbH, Germany) during foaming process. The liquid flow rate (L) was kept constant at 30 ml/min using a peristaltic pump (Cole-Parmer Instr., IL, USA) and the gas flow rate (G) was adjusted between 10 and 30 ml/min using a thermal mass flowmeter (Brooks Instr., PA, USA). Both phases were introduced co-currently from the bottom of the column. The exit temperature was maintained at 25°C using the circulation of a cooling fluid in the jacket using a WKL-600 cryostat (Lauda GmbH, Germany). The exit stream at the top of the column was divided into two streams, one for collecting foam samples for density and rheological measurements (see “[Methods for Model and Foam Characterization](#)” section), while the other one passed through an online image analysis system described in detail in “[Characterization of Foamed Product Properties](#)” section. Steady state conditions were assumed when the foam density at the outlet and the torque were constant over time for three successive samples.

Methods for Model and Foam Characterization

Characterization of Food Models

Model foods were characterized after aging in terms of density, surface tension and rheological properties. Surface tension (σ) was estimated by the Wilhelmy plate method using a K-12 tensiometer instrument (Krüss GmbH, Germany). Rheological properties were measured using a stress-controlled SR-5 rheometer (Rheometric Scientific, NJ, USA) equipped with a Peltier circulator for temperature control. A parallel plate of 40 mm diameter with a gap of 0.5 mm was used to determine the mechanical response of fluids, both under high and low shear deformation. Rheological properties under steady state conditions were measured using shear rate $\dot{\gamma}$ between 10 and 1,000 s⁻¹: viscosity (η), shear stress ($\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$) and first normal-stress difference (N_1). Weissenberg number, Wi , was deduced from these measurements using Eq. 2. Then, dynamic oscillatory measurements were carried out to determine the low-deformation viscoelastic properties before foaming.

Measurements included strain sweep tests from 0.4% to 100% strain at constant temperature and frequency (1 Hz), as well as frequency spectra from 0.1 to 10 Hz at constant strain (2%) and temperature. These give access, respectively, to the elastic shear modulus (G'), the viscous shear modulus (G''), the complex viscosity (η^*), and tangent loss ($\tan \delta$) defined as the ratio G''/G' .

Characterization of Foamed Product Properties

Foams have been characterized in terms of foaming efficiency and bubble size and distribution. Foaming efficiency, Eff , was determined by comparing the gas fraction in foams ε to the theoretical value ε_T . ε was measured using foam density (ρ_F) and the density of the food model (ρ_L). ε_T was deduced from a mass balance on the gas phase under steady state conditions:

$$\text{Eff} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_T}, \quad \varepsilon = \frac{\rho_L - \rho_F}{\rho_L}, \quad \varepsilon_T = \frac{G}{G+L} \quad (4)$$

For bubble size measurements, a visualization cell placed on one of the exit stream of the foaming device was used, which enabled the on-line acquisition of experimental data. This was placed on an inverted microscope (Axiovert-25, Carl Zeiss Jena GmbH, Germany) equipped with a CCD camera (Kappa Opto-Electronics GmbH, Germany). Further details on this setup can be found in Labbafi et al. [13]. Three images were taken for each set of operating conditions; this corresponded to at least 1,500 bubbles which were analyzed using ImagePro+ 4.01 software (Media Cybernetics, MD, USA), which ensured the statistical significance of bubble size and morphology parameters. As bubbles were always spherical in this work, bubble diameter was used as the only morphology parameter to estimate bubble size distributions. The mean bubble diameter was expressed as the surface average diameter, denoted Sauter diameter (d_{32}) and defined as follows:

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \quad (5)$$

Stability was measured visually on foam samples stored at room temperature. Long-term stability was quantified using the minimum time at which a drained liquid layer of 1 mm thickness could be observed at the bottom of storage containers.

Weber Number Analysis

For single bubble or drop in shear or elongational flows of inelastic fluids, the equilibrium bubble size can be correlated to the level of viscous forces that promote gas dispersion in laminar flow conditions and to interfacial forces that prevent bubble breakup using a capillary number that is a function of the ratio of the viscosity of the dispersed phase divided by that of the continuous phase [21, 22]. This approach has been extended to concentrated emulsions and foams: When gas dispersion is total, i.e. when no blow-by occurs and $\varepsilon = \varepsilon_T$ (Eq. 4), a dimensionless Weber number (We) has been widely used in the literature as an invariant able to predict the average bubble size in wet foams [5, 9, 17]. These authors have shown that We is independent of operating conditions, equal to a critical dimensionless value noted We_C . It must however be pointed out that We_C depends on the

formulation of food model and even on pH [23]. However, for inelastic models based on glucose syrup, We was already shown to be nearly constant and able to estimating bubble diameter in foams by Narchi et al. [17]. Conversely, there is no information in the literature on the effect of matrix elasticity on the applicability of this relation for foaming operation. Usually, We is defined as:

$$We = \frac{\tau d_{32}}{\sigma} \quad (6)$$

τ is the average shear stress deduced from torque measurements during foaming using the virtual Couette analogy developed by Thakur et al. [20]. This can be summarized by Eq. 7:

$$\tau = \frac{T}{2\pi r_0^2 L_0} \quad (7)$$

where $L_0=0.195$ m and $r_0=0.0162$ m in the present work. We was therefore estimated by combining Eqs. 6 and 7. The average shear rate ($\dot{\gamma}$) and the process viscosity during foaming (μ) were also deduced from the Couette analogy using Eq. 8 with $K_S=51$ [20]:

$$\dot{\gamma} = K_S N, \mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (8)$$

These expressions can be used to check that model viscosity η is nearly independent of $\dot{\gamma}$ in the domain of foaming operation (typically 340–1,360 s⁻¹).

Results and Discussion

Effect of the Addition of PAA on Model Properties

First, the addition of PAA will be studied in models without surface active agents that will be used as a reference. Then, the addition of WPI and Tween 80 will be considered. Preliminary results showed that the addition of 0.01% PAA (w/w) in 1 Pa s glucose syrup increased significantly, up to 20%, the viscosity of the matrix. This remained however Newtonian and reached about 1.2 Pa s (Fig. 1a). The addition of 0.01% PAA in the food model induced low elastic behavior under shear flow with Wi close to 0.11. When 0.05% PAA was added, flow curve remained Newtonian and the viscosity of the food model doubled $\eta \approx 2.0$ Pa s. Moreover, the matrix elasticity was significantly increased with $Wi=10$ (Fig. 1a). For 0.1% PAA added in the matrix, the viscosity η increased up to 2.5 Pa s and the behavior remained Newtonian in the range of shear rate of interest for foaming operation (Fig. 1a). It was noticed that beyond 0.05% PAA, the addition of PAA in the model induced a slower increase of Wi , as the value passed from 10 to 13. In the range 0.01 to 0.1% PAA, matrix viscosity could be fitted by the following power-law as a function of PAA content w_{PAA} expressed in % (w/w):

$$\eta(w_{PAA}) = 5.2 \cdot (w_{PAA})^{0.32} \quad (R^2 = 0.9999) \quad (9)$$

When PAA was added with 2% surface-active agent (WPI or Tween 80) in 1 Pa s glucose syrup. The addition of 0.01% PAA did not modify significantly the Newtonian behavior of the matrix. For models containing 2% WPI, η was 1.35 Pa s and increased up to 1.5 Pa s with the addition of 0.01% PAA, while, for models with 2% Tween 80, η was

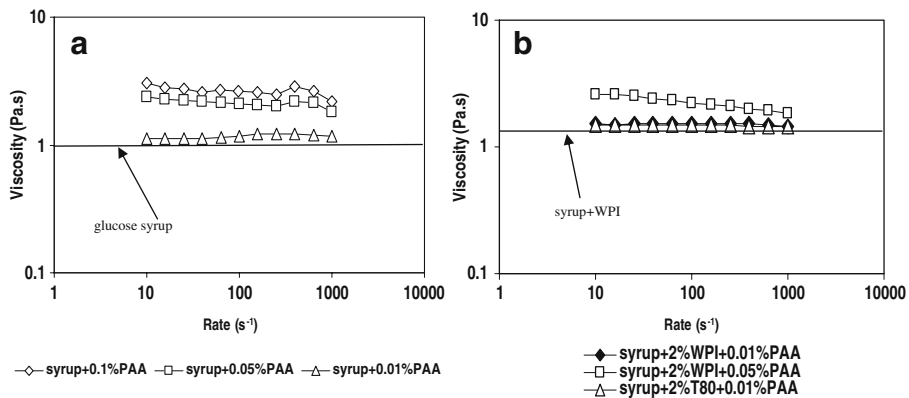


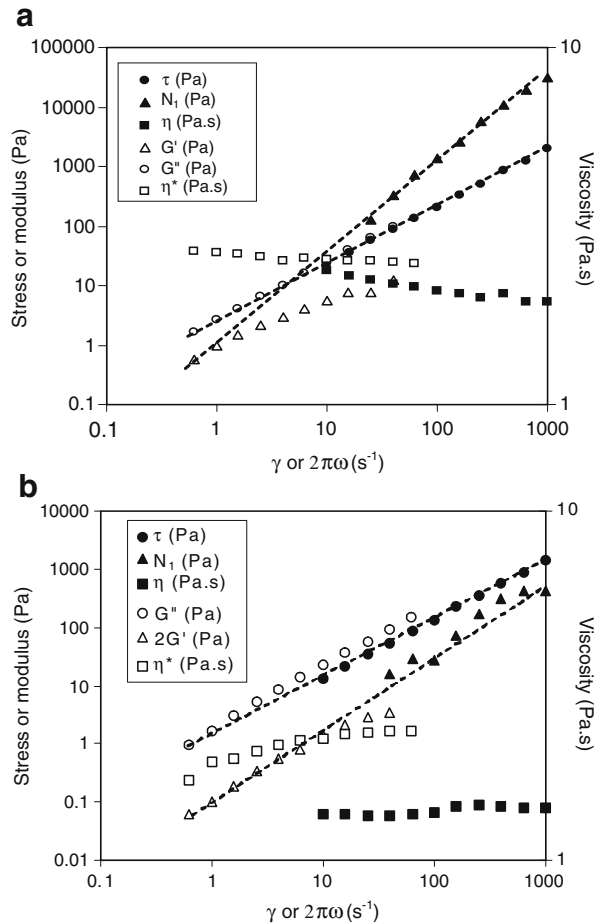
Fig. 1 Effect of the addition of PAA on the rheological properties of **a** 1 Pa s glucose syrup; **b** 1 Pa s glucose syrup with 2% WPI

1.4 Pa s and increased up to 1.5 Pa s (Fig. 1b). However, PAA conferred an elastic behavior for both models with Wi around 0.25 which is slightly higher than in glucose syrup with 0.01% PAA and without surface active agent. Moreover, the addition of 0.05% PAA in glucose syrup with 2% WPI increased the viscosity up to 2.0 Pa s (Fig. 1b). This value was similar to that obtained for the syrup with 0.05% PAA and without WPI, but the food model including WPI exhibited lower matrix elasticity, $Wi=2$, instead of $Wi=10$. It seems that the presence of WPI in glucose syrup solution containing 0.05% PAA decreases dramatically matrix elasticity, probably because proteins (which are polyampholyte biopolymers) prevent polymer entanglements of the non-ionic polyacrylamide macromolecules. Additionally, Fig. 1b shows that food model with 0.05% PAA and 2% WPI exhibited slight shear-thinning trend. This trend increased for a further increase of PAA content. Experimental data showed that a Newtonian behavior could not be maintained for an amount of PAA respectively higher than 0.05% for 2% WPI and 0.01% for Tween 80. In conclusion, the addition of PAA with tensioactive agents is limited to a small range of Wi values for investigating the influence of matrix elasticity on foaming operation, independently from pseudoplasticity. Model properties varied between poorly ($Wi \approx 0.1$) to moderately viscoelastic behavior ($Wi \approx 1$). However, this range of matrix elasticity corresponds typically to the domain of food products.

For fluids that fulfill the condition of constant viscosity as function of shear rate, dynamic oscillatory measurements showed that G'' was always higher than G' and that a fluid behavior always prevailed at low deformation, even up to 10 Hz. For viscoelastic fluids, $\tan \delta$ values were always between 3 and 10. This was in agreement with N_1 values that were usually measurable above 10 s^{-1} and even, in some case above 100 s^{-1} . As a result, the influence of elasticity should appear only at high deformation and high frequency or at high shear rate, which corresponds typically to the conditions of foaming operation. Despite their apparent simplicity in comparison to real food, elastic models did not always verify the Cox–Merz rule that assumes $\eta^*(2\pi\omega) = \eta(\dot{\gamma})$ (Fig. 2). Thus, η^* was often higher than η , which demonstrated the complexity of the interactions between the ingredients. Moreover, Fig. 2 showed that G'' under small amplitude deformation was nearly confounded with τ and N_1 tended to $2G'$ when shear rate tended to 0, although G' and N_1 values were often close to the minimum sensitivity of the measuring methods.

While surface tension of glucose syrup and mixtures including WPI and Tween 80 have already been reported by Narchi et al. [17], the addition of PAA was shown to modify only

Fig. 2 Comparison between small amplitude measurements (G' , G'' , and η^*) and measurements under flow conditions (τ , N_1 , and η) for 1 Pa s and with 0.05% PAA (a) and for 1 Pa s glucose syrup with 2% WPI and 0.01% PAA (b)



slightly σ . As a rough approximation, σ values of mixtures with and without PAA will be confounded in this work. Finally, η and σ values of all the formulations used in this work that maintain nearly a Newtonian behavior in the range of shear rate that interests foaming operation have been summarized in Table 1.

Effect of the Matrix Elasticity on Foaming Efficiency

Experimental results on continuous foaming operation could be interpreted in two ways: first, taking into account the effect of ingredients; then, by accounting for the evolution of physicochemical properties. In 1 Pa s glucose syrup without WPI, 0.01% PAA was shown to improve significantly Eff, as gas dispersion was negligible without PAA. For models with 0.01% PAA, Eff was about 56% at 400 rpm for $G/L=10/30$ with a stability of several hours, but Eff decreased when either G/L or N was increased (Fig. 3). When PAA content was increased up to 0.05%, Eff fell, even though gas dispersion seemed qualitatively easier than without PAA. For 0.1% PAA, only a very small fraction of the gas flow rate was dispersed and large gas plugs could be observed at the outlet of the column. Figure 4

Table 1 Summary of η , σ , and Wi values for food model s used in this work.

Glucose syrup	η (Pa s)	σ (N.m ⁻¹)	Wi
1 Pa s	1.00	70	0.00
1 Pa s + 0.01% PAA	1.20	68	0.11
1 Pa s + 0.05% PAA	2.00	68	10.0
1 Pa s+0.1% PAA	2.50	64	13.0
1.0 Pa s+2% WPI	1.35	49	0.00
1.5 Pa s+2% WPI	1.85	49	0.00
2.0 Pa s+2% WPI	2.30	49	0.00
1 Pa s+2% Tween 80	1.50	35	0.00
1.0 Pa s+2% WPI+0.01% PAA	1.50	49	0.25
1.0 Pa s+2% WPI+0.05% PAA	2.10	49	2.00
1 Pa s+2% Tween 80+0.01% PAA	1.55	35	0.25

illustrates these trends by comparing images of bubbles for the three cases described above. It is however difficult to conclude whether this effect is due to either the increase of viscosity η or to the development of a viscoelastic behavior.

In Tween 80-glucose syrup mixtures, Narchi et al. [17] had already demonstrated that the high foaming ability of Tween 80 in water vanished when it was mixed in 1 Pa s glucose syrup for $G/L=10/30$, despite the low σ value reported in Table 1. Complementary data obtained at other G/L and N values confirm this result which could be attributed to the influence of viscosity. In this case, the addition of 0.01% PAA did not allow a total dispersion of the gas phase, but measurable Eff values were achieved, both for $G/L=10/30$ and $G/L=20/30$ (Fig. 3): Eff reached even 88% for $G/L=10/30$ and $N=800$ rpm. This seemed to indicate that matrix elasticity contributed to improve foaming operation, even though Eff decreased when G/L was increased.

When Tween 80 was replaced by 2% WPI with high surface elasticity, Narchi et al. [17] had shown that total gas incorporation with stable foams could be obtained, except in one situation: for high $G/L=30/30$ and rotation speed, probably because high G/L and N values increased simultaneously the collision frequency of bubbles and therefore the probability of bubble coalescence. In this work, foaming using mixtures based on glucose syrup of higher

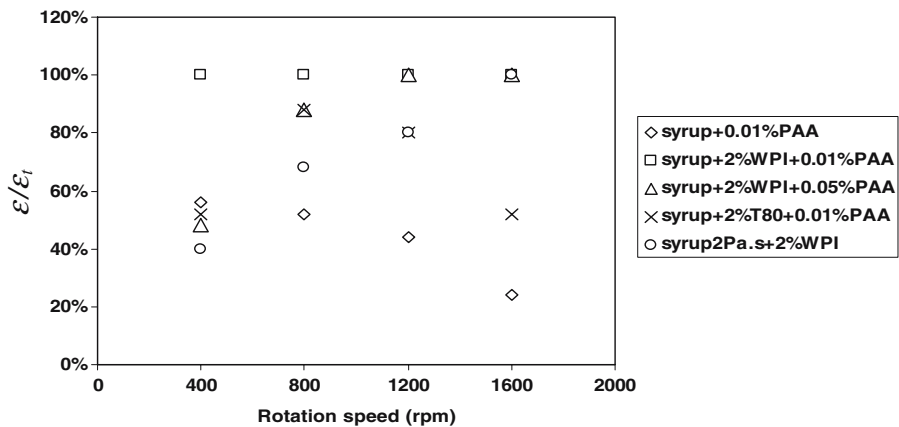
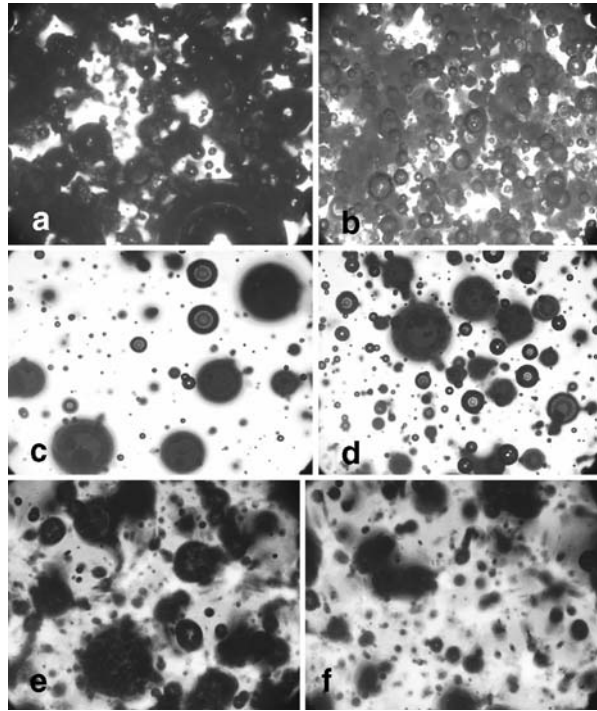


Fig. 3 Evolution of foaming efficiency as a function of rotation speed for $G/L=10/30$

Fig. 4 Images of the dispersed gas phase in 1 Pa s glucose syrup for $G/L=10/30$ with 0.01% PAA: **a** $N=800$ rpm, **b** $N=1,200$ rpm; with 0.05% PAA: **c** $N=800$ rpm, **d** $N=1,200$; and with 0.1% PAA: **e** $N=800$ rpm, **f** $N=1,200$ rpm



η (up to 2 Pa s) showed that Eff was also limited at higher η for low rotation speed (Fig. 3). This confirms the negative role of high matrix viscosity on foaming. Such a result could stem from the fact that when the viscosity ratio (i.e. the ratio of the viscosity of the dispersed and the continuous phases) increases, bubble break-up is known to become more difficult in shear flows [21, 22]. This effect may be reduced by an increase in viscous forces responsible for gas dispersion when rotation speed is increased. This indicates that increasing η played usually a negative role mainly on foam formation at constant operating conditions. However, when 0.01% PAA was added in a 1 Pa s glucose syrup with 2% WPI, total gas incorporation could be achieved, regardless of N and G/L up to 30/30 (Fig. 3). When the amount of PAA was increased to 0.05%, total incorporation was however more difficult and could not be achieved when N was lower than 1,200 rpm. This looked similar to the effect of viscosity reported above for 2 Pa s glucose syrup with 2% WPI (Table 1). As a conclusion, experimental results revealed that matrix elasticity favored foaming when coalescence was the limiting step of the operation, but that elasticity did not compensate the negative effect of viscosity on dispersion. Consequently, matrix elasticity seemed to act mainly on bubble stabilization, rather than on bubble formation.

To better understand the respective influence of matrix viscosity and elasticity, food models have been prepared to obtain mixtures of similar viscosity exhibiting different elasticity values. For example, 2 Pa s glucose syrup with 2% WPI exhibited a viscosity value close to that of 1 Pa s glucose syrup with 2% WPI and 0.05% PAA; the first one was inelastic, while the second one exhibited $Wi \approx 2$ (Table 1). In all cases, experimental data demonstrated that Eff (Fig. 3) were always higher in the viscoelastic than in the inelastic matrix, always with a long-term stability of nearly 3 days. This confirms that matrix elasticity seems to play a stabilizing role on the interfaces that prevents coalescence and reinforces the interfacial elasticity provided for example by WPI. Indeed, foaming operation

using models based on 1 Pa s glucose syrup, 0.01% PAA and either Tween 80 or WPI presented also rather different performance, although these models exhibit the same Wi and η values. As a result, it can be concluded that the key physicochemical parameters that control successfully foaming operation in viscous media are:

- (1) viscosity that must be lowered to maintain the effectiveness of gas dispersion;
- (2) interfacial elasticity that favors foam stabilization;
- (3) matrix elasticity that enhances interface stability.

Effect of the Matrix Elasticity on Bubble Size Distribution

The influence of matrix elasticity and viscosity on bubble size distribution and average bubble diameter d_{32} was studied on formulations containing WPI because only these allowed to obtain total gas dispersion at the outlet of the foaming device ($\varepsilon=\varepsilon_T$), which is necessary for a consistent comparison. For these models, bubbles were always spherical and bubble size distributions monomodal. In Narchi et al. [17], foaming experiments using an inelastic 1 Pa s glucose syrup with 2% WPI gave d_{32} value around $18\pm 1\ \mu\text{m}$, regardless of rotation speed for G/L . For $G/L=20/30$, d_{32} increased to $23\pm 1\ \mu\text{m}$, but the influence of rotation speed remained as weak as for $G/L=10/30$ (Table 2). For $G/L=30/30$, d_{32} varied with rotation speed, but this resulted mainly from the fact that total gas incorporation was achieved only at low rotation speed (Fig. 3). Therefore, d_{32} could be either higher at low N ($d_{32}\approx 30\ \mu\text{m}$) and lower at high N ($d_{32}\approx 15\ \mu\text{m}$) than for $G/L=20/30$ (Table 2). In the above experiments, it seems that bubble size was mainly imposed by the interfacial properties of whey proteins and the G/L ratio. In this work, the influence of matrix viscosity was studied as above, by varying the viscosity of glucose syrup before the addition of WPI: Recipes based on 1.5 and 2 Pa s glucose syrup with 2% WPI were subjected to foaming operation. In both cases, mean bubble sizes were shown to be nearly independent of rotation speed for $G/L=10/30$, regardless gas incorporation was total or not. However, bubble size decreased continuously when η was increased. This is illustrated by Table 2 that summarizes the evolution of d_{32} values for $G/L=10/30$ as a function of N for each formulation: d_{32} passed from $18\ \mu\text{m}$ ($\eta=1.35\ \text{Pa s}$) to $15\ \mu\text{m}$ ($\eta=1.85\ \text{Pa s}$) and finally to $13\ \mu\text{m}$ ($\eta=2.30\ \text{Pa s}$). This is in agreement with data from the literature obtained with other continuous foaming devices and food models [2, 7]. Such behavior can be attributed to the increase of viscous forces when matrix viscosity increases. Using the results of “Effect of the Matrix Elasticity on Foaming Efficiency” section, one can conclude that high matrix viscosity reduces the amount of gas that can be dispersed, but provides smaller bubbles.

When PAA was added in the WPI models, the evolution of bubble size differed significantly from the behaviors described above. With 0.01% PAA, a significant influence of rotation speed was reported: d_{32} decreased from 35 to $18\ \mu\text{m}$ when N passed from 400 to $1,600\ \text{rpm}$ (Table 2). At the same time, bubble size distributions became narrower, as illustrated by Fig. 5a, conferring a more homogeneous aspect to the gas phase in foams. Figure 6 illustrates the size and morphology of bubbles observed in these foams. When G/L was $20/30$, d_{32} decreased and fell to $15\ \mu\text{m}$ at $800\ \text{rpm}$, but a further increase of rotation speed allowed neither the reduction of bubble diameter nor a decrease in the width of the size distribution (Fig. 5b). Finally, when G/L was increased up to $30/30$, which allowed to obtain 50% gas fraction in foams, the mean bubble diameter increased slightly up to $21\ \mu\text{m}$ at $400\ \text{rpm}$ in comparison to those obtained for $G/L=20/30$, but they remained however definitely lower than d_{32} obtained for $G=10\ \text{ml/min}$ (Table 2). When these results are

Table 2 Evolution of d_{32} as a function of viscosity, G/L and rotation speed N for food models including WPI.

Glucose syrup	N (s^{-1})	G/L (ml/min)	d_{32} (μm)
1 Pa s+2% WPI	400	10/30	19
	800		19
	1,200		17
	1,600		16
	400	20/30	24
	800		22
	1,200		23
	1,600		24
	400	30/30	30
	800		15
	1,200		14
	1,600		16
1.5 Pa s+2% WPI	400	10/30	13
	800		15
	1,200		15
	1,600		15
2 Pa s+2% WPI	400	10/30	12
	800		13
	1,200		12
	1,600		14
1 Pa s + 2% WPI + 0.01% PAA	400	10/30	35
	800		32
	1,200		23
	1,600		18
	400	20/30	18
	800		15
	1,200		15
	1,600		15
	400	30/30	21
	800		18
	1,200		16
	1,600		15
1 Pa s+2% WPI+0.05% PAA	400	10/30	32
	800		24
	1,200		20
	1,600		20

compared to those obtained with a formulation containing 0.05% PAA that exhibits a higher elastic behavior, one can note for example for $G/L=10/30$ that d_{32} and bubble size distribution (Fig. 5c) are not significantly different from those obtained with a formulation containing 0.01% PAA (Fig. 5a) for similar operating conditions. One can finally conclude that the addition of PAA has increased the influence of rotation speed on d_{32} and that opposite effects of G/L on d_{32} have been reported with and without PAA.

The complex trends described above result mainly, as for Eff, from the simultaneous change of viscosity and elasticity when PAA is added. To distinguish the respective influences of each of these physicochemical parameters, we have compared d_{32} and bubble size distributions of food models of similar viscosity with and without PAA, as in “[Effect of the Matrix Elasticity on Foaming Efficiency](#)” section. The results on d_{32} , summarized in

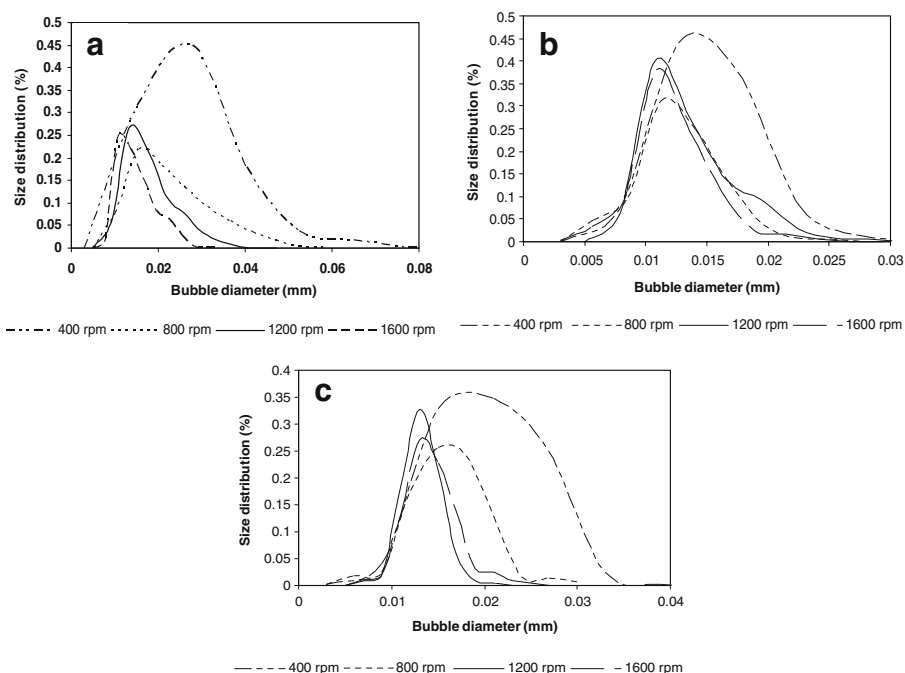


Fig. 5 Bubble size distributions in a glucose syrup with 2% WPI and 0.01% PAA as a function of rotation speed: **a** $G/L=10/30$, **b** $G/L=20/30$, and **c** $G/L=30/30$

Table 2, demonstrated that the mean bubble diameter was lower in foamed product from inelastic fluids. This appeared clearly when experimental data from inelastic formulations based on 1.5 and 2.0 Pa s were compared to that from elastic fluids based on 1 Pa s with 0.01% and 0.05% PAA, respectively. As a conclusion, while viscosity favors bubble division through shear forces, elasticity prevents bubble division and reduces the effect of hydrodynamic forces on bubble break-up. This is in agreement with the results obtained in “[Effect of the Matrix Elasticity on Foaming Efficiency](#)” section: Matrix elasticity seems to favor bubble stabilization, which in turn induces an additional protection against shear. It results that viscoelastic fluids form more stable, but larger bubbles. This has an opposite effect on foam stability because large bubbles are more sensitive to buoyancy forces, whereas elasticity maintains an additional force that opposes to bubble ascension. This explains probably why the stability of foams with PAA formulations was not significantly higher than those without PAA. The influence of ingredients can therefore be explained as

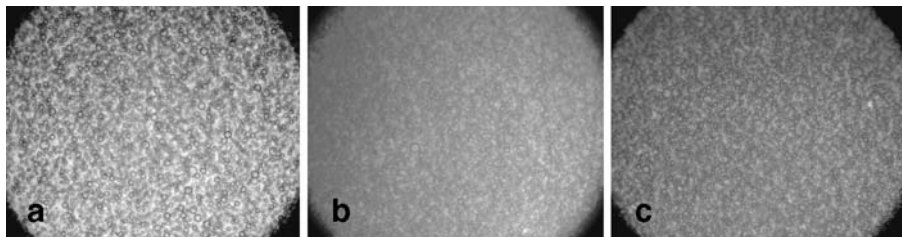


Fig. 6 Images of the dispersed gas phase in 1 Pa s glucose syrup with 2% WPI and 0.01% PAA for $N=800$ rpm and $G/L=10$ (**a**), $G/L=20$ (**b**), $G/L=30$ (**c**)

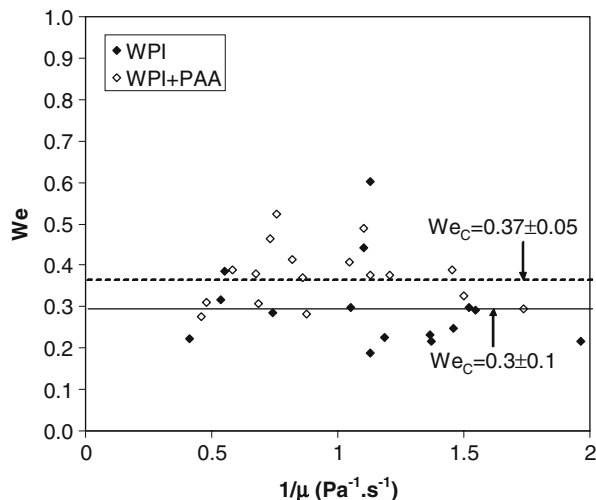
follows. First, when G/L remains moderate (e.g., 10/30), whey proteins and viscosity control both Eff and bubble diameter; the effect of matrix elasticity appears only on bubble diameter that is larger due to an additional force that stabilize bubbles against break-up. Conversely, when G/L becomes higher, matrix elasticity plays a positive role both on Eff and bubble size because it opposes coalescence and maintains simultaneously higher Eff and smaller bubbles (if blow-by is taken into account) than in inelastic fluids. The viscoelastic character of food may finally play either a positive or a negative role on foaming operation, depending on the objectives in terms of foaming efficiency, bubble size, and visual aspect.

Dimensional Analysis of Foaming Operation

Weber number We (Eq. 6) is a dimensional parameter that should be able to correlate the average bubble diameter d_{32} to operating conditions N through viscous and interfacial forces taken into account by η and σ . In concentrated emulsions and foams based on WPI [20, 24], We must be plotted as a function of $1/\mu$ where μ is the process viscosity estimated during foaming operation by means of torque measurements, instead of $1/\eta$ used in the conventional diagrams for a single bubble or a single drop. This approach supposes however that gas dispersion is total and it has been applied only to foams formed using glucose syrups including 2% WPI, with or without PAA. In turn, for the given formulation and operating conditions, We allows to predict a priori the average bubble size and thus the quality of the foamed products.

Figure 7 illustrates the evolution of We as a function of $1/\mu$. As expected for foams based on WPI, this number remains roughly constant with PAA addition, showing that there exists a constant critical Weber number We_C for which $We = We_C$ when the dynamic equilibrium between coalescence and break-up is established during foaming operation in the range of operating conditions studied. Statistical analysis shows that $We_C = 0.37 \pm 0.05$, regardless of rotation speed, gas flow rate and PAA content. The agreement between We_C and experimental We values in Fig. 7 is remarkable if one considers that these cumulate the experimental errors on measurements of d_{32} and torque. For foams without PAA, Narchi et al. [17] had found that We was nearly constant with $We_C = 0.3 \pm 0.1$ (Fig. 7). These

Fig. 7 Evolution of the laminar Weber number We as a function of the $1/\mu$ for WPI food models



quantitative results confirm that for the same operation conditions, We_C is higher with PAA, which leads to higher d_{32} values for the same viscosity as without PAA. The negative role of matrix elasticity on bubble size division is quantitatively confirmed, leading to bubbles 25% larger at constant μ . On the other hand, the dispersion of the data around the mean $We_C=0.37$ with PAA is also lower than without PAA [17], which is probably due to the stabilizing effect of matrix elasticity on bubbles and therefore on foaming efficiency. Finally, a last key point is that the effect of matrix elasticity seems only slightly dependent on Wi , as no significant difference could be found in Fig. 7 when PAA content was increased from 0.01% to 0.05%. This implies that very low levels of matrix elasticity (such as $Wi \approx 0.2$) are able to modify substantially foaming operation, while a further increase of elastic forces induces only a low reinforcement of the main trends induced by elasticity. This may be of utmost importance in food formulation.

Conclusions

Continuous foaming is a complex operation that depends widely on the interplay between the operating conditions (such as gas and liquid flow rates, rotation speed, but also pressure that has not been studied in this work...) and the formulation of the continuous phase. It seems clear from the above-mentioned results that for achieving successful foaming, a raw material must always contain an effective surface-active agent with a high surface elasticity, such as WPI. Conversely, most physical parameters and operating conditions may play at the same time an opposite role: For example, high rotation speed enhances viscous forces responsible for bubble break-up, but also the probability of bubble collision, which reinforces coalescence. Similarly, high viscosity increases viscous forces, but this may sometimes enhance bubble deformation at the expense of bubble division; additionally, η usually reduces the amount of gas that can be dispersed. In this work, it has been shown that the viscoelastic behavior that characterizes most complex foods played also a role on foaming operation. Matrix elasticity affected mainly the stabilization of the gas phase, even when matrix elasticity remained weak ($Wi \approx 0.2$). As a result, it could contribute to higher foaming efficiency when coalescence was the limiting step of foaming operation, for example for high G/L ratio and high rotation speed. On the other hand, enhanced bubble stabilization could contribute to limit gas dispersion and lead therefore to foams with larger bubbles, which could in turn affect the long-term stability of foams. As a conclusion, this point must be particularly accounted for by food processors when they add stabilizers in foams, such as thickening or gelling agents, which are aimed at increasing the shelf-life of the product. Indeed, their choice must take the development of the viscoelasticity of the continuous phase into account to optimize the nature and the amount of stabilizers to add. In this way, methods such as dimensional analysis based on We number can constitute useful tools.

Nomenclature

d_i	bubble diameter (m)
d_{32}	Sauter diameter (m)
De	Deborah number
Eff	foaming efficiency (%)
El	Elasticity number

G	gas flow rate (ml/min)
G'	elastic shear modulus (Pa)
G''	viscous shear modulus (Pa)
K_S	dimensionless shear rate constant
L	liquid flow rate (ml/min)
L_0	stirrer length (m)
N	rotation speed (s^{-1})
N_1	first normal stress difference (Pa)
PAA	polyacrylamide
r_0	internal radius of the virtual Couette geometry (m)
Re	Reynolds number
t_f	time scale of fluid (s)
t_p	time scale of process (s)
T	torque (N m)
$\tan(\delta)$	tangent loss
w_{PAA}	mass fraction of PAA in food model (%)
We	Weber number
We_C	critical Weber number
Wi	Weissenberg number
WPI	whey protein isolate

Greek symbols

γ	shear rate (s^{-1})
ε	gas volume fraction in foams (%)
ε_T	theoretical ε value for total gas incorporation (%)
μ	process viscosity (Pa s)
η	viscosity (Pa s)
η^*	complex viscosity (Pa s)
ρ_F	foam density (kg/m^3)
ρ_L	density of the continuous phase (kg/m^3)
σ	surface tension ($N m^{-1}$)
τ	shear stress (Pa)
ω	frequency of small-amplitude deformations (s^{-1})

References

1. Campbell, G. M., & Mougeot, E. (1999). *Food Science and Technology*, 10, 283–296.
2. Balerin, C., Aymard, P., Ducept, F., Vaslin, S., & Cuvelier, G. (2007). *Journal of Food Engineering*, 78, 802–809.
3. Stanley, D. W., Goff, H. D., & Smith, A. S. (1996). *Food Research International*, 29, 1–13.
4. Dickinson, E. (1992). *An introduction to food colloids*. Oxford (UK): Oxford University Press 207 pp..
5. Rouimi, S., Schorsch, C., Valentini, C., & Vaslin, S. (2005). *Food Hydrocolloids*, 19, 467–478.
6. Djelveh, G., & Gros, J. B. (1995). *Journal of Food Engineering*, 26, 45–56.
7. Hanselmann, W., & Windhab, E. (1999). *Journal of Food Engineering*, 38, 393–405.
8. Van Aken, G. (2001). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190, 333–354.
9. Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2003). *Chemical Engineering Research and Design*, 81, 1083–1089.

10. Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2005). *Journal of Food Engineering*, 68, 335–347.
11. Vial, Ch., Thakur, R. K., Djelveh, G., & Picgirard, L. (2006a). *Journal of Food Engineering*, 77, 1–13.
12. Vial, Ch., Thakur, R. K., Pérez Quintáns, A., Djelveh, G., & Picgirard, L. (2006b). *Journal of Food Engineering*, 77, 14–26.
13. Labbafi, M., Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2007). *Food Chemistry*, 102, 454–465.
14. Syrbe, A., Bauer, W. J., & Klostermeyer, H. (1998). *International Dairy Journal*, 8, 179–193.
15. Reiner, M. (1964). *Physics Today*, 17, 62.
16. Weissenberg, K. (1947). *Nature*, 159, 310.
17. Narchi, I., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2007). *Food Research International*, 40, 1069–1079.
18. Zhang, J., Daubert, Ch. R., & Foegeding, E. A. (2005). *Rheologica Acta*, 44, 622–630.
19. Wilde, P. J. (2000). *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, 176–181.
20. Thakur, R. K., Vial, Ch., Djelveh, G., & Labbafi, M. (2004). *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1211–1222.
21. Grace, H. P. (1982). *Chemical Engineering Communications*, 14, 225–277.
22. Walstra, P. (2003). *Physical chemistry of foods*. New York, NY (USA): Marcel Dekker 807 pp..
23. Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2006). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 7, 203–210.
24. Jansen, K. B. M., Agterof, W. G. M., & Mellema, J. (2001). *Journal of Rheology*, 45, 227–236.



Effect of protein–polysaccharide mixtures on the continuous manufacturing of foamed food products

I. Narchi*, Ch. Vial, G. Djelveh

LGCB, Université Blaise Pascal, 24 Avenue des Landais, BP 206, 63174 Aubière, France

Received 24 July 2007; accepted 22 December 2007

Abstract

The aim of this work is to understand the effects of protein and polysaccharide interactions on the physicochemical properties of highly viscous Newtonian model foods and their impact on continuous foaming operation in laminar flow conditions. Model foods consisted of modified glucose syrups. Foaming was carried out at constant gas-to-liquid flow rate ratio as a function of rotation speed. Overrun, mean bubble diameter d_{32} and stability over time were used to characterize foams. Results showed that blow-by occurred during foaming of models including either 0.1% guar or xanthan without proteins, while 0.1% pectin allowed a total incorporation of the gas phase with large bubbles. For proteins, models with 2% whey protein isolate (WPI) were able to form foams with the desired overrun and small bubbles, while foaming was less effective with 2% Na-caseinates. With WPI, guar addition did not improve significantly foam properties. Overrun was reduced in WPI–xanthan mixtures, probably because the matrix exhibited viscoelastic trends even though xanthan decreased d_{32} . WPI–pectin mixtures provided abundant and stable foams with the smallest d_{32} and the best stability because WPI reinforced the time-dependent behaviour of pectin recipes. However, blow-by was observed with 0.1% pectin when WPI was replaced by Na-caseinates, which demonstrates the key role of specific protein–polysaccharide interactions on overrun. Conversely, bubble diameters in foams were governed by process parameters and could be adequately described using a laminar Weber number based on foam viscosity measured during foaming for all model foods that provided stable foams.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Polysaccharides; Proteins; Foam models; Rheology; Foaming process

1. Introduction

Whipping or foaming process denotes a unit operation of food engineering that consists in dispersing and stabilizing a gas phase in the form of tiny bubbles into a continuous solid or semi-solid matrix in order to confer an aerated structure to a food material. Although foams can be found in textile, building trade, oil industry, personal care..., they play a key role in the food industry. Baked products, extruded and expanded cereal products, meringue, confectionaries, whipped cream, ice cream, fruit foams and foams based on meat, fish or vegetable constitute a few examples of aerated food products (Balerin, Aymard, Ducept, Vaslin, & Cuvelier, 2007; Campbell & Mougeot, 1999). Foaming operation is usually devoted to make

lighter products, but also to modify the appearance and the texture of food products by conferring cohesion and flexibility with a homogeneous aspect and a more uniform distribution of the flavour. Therefore, foaming operation has been applied to develop new products adapted to consumer choice and needs, using air as a zero-cost ingredient. As mentioned by Campbell and Mougeot (1999), it became a key processing operation in the food industry in the 1990s, but it is still not fully understood because it results from the complex interplay between formulation and process conditions. The end-use properties of foams depend not only on their gas fraction (namely, overrun) and their bubble size distribution, but also on their microstructure, and particularly on the distribution of the ingredients between the bulk and the gas–liquid interface (Stanley, Goff, & Smith, 1996).

Until the 1990s, research on foaming focussed on the ingredients and mainly on proteins that can play the role of

*Corresponding author. Tel.: +33 473 407838; fax: +33 473 407829.

E-mail address: issa.narchi@univ-bpclermont.fr (I. Narchi).

foaming agents in food. However, foaming agents must simultaneously give abundant and stable foams. Among food proteins, whey proteins have been identified as ingredients of high nutritional and functional interests that exhibit high foaming and stabilizing properties. For example, β -lactoglobulin, which is the main protein of whey, is able to undergo denaturation and form surface gels at the air–water interfaces (Dickinson, 1992), but also to stabilise food by heat-induced gelation (Gosal & Ross-Murphy, 2000). However, the ability of proteins to form and stabilise foams is still difficult to link quantitatively to surface properties. For example, Na-caseinate solutions in water present a lower surface tension than whey proteins solutions of similar concentration, which shows that interfaces stabilized by Na-caseinates should be more stable from a thermodynamical point of view (Rouimi, Schorsch, Valentini, & Vaslin, 2005). Similarly, dynamic surface tension measurements from the literature showed that Na-caseinates migrate faster than whey proteins to the interfaces, which is in agreement with their differences in molecular weight and their respective macromolecular structures (Dickinson, 1992). However, whey proteins have always been reported to exhibit better foaming properties than Na-caseinates, while Na-caseinates are recognised for their high emulsifying properties (Dagleish, Goff, & Luan, 2002; Damodaran, 2004). A possible explanation is the higher interfacial viscosity and elasticity of WPI than Na-caseinates (Rouimi et al., 2005), although difference in protein hydrophobicity may also play a key role.

Generally, proteins alone cannot provide stable foams without the addition of other stabilizing agents; the most common are polysaccharides. Polysaccharides are typically used in food industry for their texturing properties as thickening and gelling agents (Dickinson & McClements, 1995). As proteins, their properties have been mainly studied without taking into account the interactions with other ingredients. However, polysaccharides interact often with proteins and mixtures of polysaccharides usually present synergistic properties. For instance, mixtures of guar and xanthan exhibit high gelling properties, while guar and xanthan used separately as thickening agents do not usually present gelling properties when they are used in food (Pal, 1996). The theoretical understanding of the stability of protein–polysaccharide mixtures in water has gained a considerable interest in the food industry in the last decade when a few ternary diagrams have been established and when the interactions between polysaccharides and proteins have been clearly described (Syrbe, Bauer, & Klostermeyer, 1998). These can be summarised as follows:

- *miscibility and compatibility*; this situation is all, but a general rule in food.
- *thermodynamic incompatibility* leading to phase separation when proteins and polysaccharides repel each other; the segregation of the biopolymers takes place and two

distinct immiscible phases can be formed, each of them being enriched with only one biopolymer species.

- *complex coacervation* when the biopolymers attract each other; phase separation may occur: in this case, one phase contains coacervates, whereas the other one is depleted of polymers.

For concentrated media, thermodynamic incompatibility prevails, but phase separation does not usually occur because the system is “gelled” by the high viscosity of the matrix, which leads to locally segregated microstructures (Sanchez, Zuniga-Lopez, Schmitt, Despond, & Hardy, 2000; Syrbe et al., 1998). Consequently, the control of the kinetics of stabilisation and phase separation allows to obtain a variety of microstructures and therefore interesting properties. This can be achieved by several formulation factors, such as pH, ionic strength and concentration (Zhang & Foegeding, 2003; Zhang, Foegeding, & Hardin, 2004).

Protein–polysaccharide interactions depend widely on the intrinsic properties of polysaccharides: namely, electric charge, molecular weight, branching.... For example, guar, xanthan and pectin have been used in this work to illustrate the diversity of polysaccharide properties. Guar is a neutral polysaccharide, the most important in the family of galactomannans used as ingredient in foods. It presents a high molecular weight (about 10^3 kDa) and provides high shear-thinning behaviour due to topological entanglements (Bourriot, Garnier, & Doublier, 1999). It exhibits no gelling properties. Another polysaccharide used as an ingredient in foods is xanthan. It is a natural exopolysaccharide with a higher molecular weight than guar (between 10^3 and 10^4 kDa). Alone, it is usually used as a non-gelling viscosifier in foods and its strongly shear-thinning behaviour has been extensively studied (Capron, Brigand, & Muller, 1997; Rodd, Dunstan, & Boger, 2000). These trends are mainly explained by the rigidity of xanthan chains and by the weakness of the network between macromolecules that involves hydrogen bonds. Contrary to guar, xanthan is a carboxylated biopolymer that is negatively charged in the usual range of pH of food and can therefore present electrostatic interactions with proteins. However, thermodynamic incompatibility between xanthan and milk proteins remains the rule (Syrbe et al., 1998). Finally, pectin is, as xanthan, an anionic carboxylated polysaccharide used in foods. Its molecular mass is far lower than guar and xanthan (about 10^2 kDa). It is normally classified according to its degree of methoxylation DE that defines the conditions in which pectin is able to form gels (Thakur, Singh, & Handa, 1997). Contrary to xanthan–milk protein mixtures, miscibility, complex coacervation and phase separation are possible in food as a function of the respective pectin, protein and calcium contents as well as pH conditions (Beaulieu, Turgeon, & Doublier, 2001; Girard & Schaffer-Lequart, 2007). Pectin should only weakly interact with milk proteins at pH 6.8 because of their isoelectric points between 4.6 and

5.2. Low-methoxyl pectin (LM pectin) with low DE ($DE \leq 50\%$) should exhibit no gelling properties without calcium addition, while high-methoxyl pectin (HM pectin) with $DE > 50\%$ forms gels at high sucrose content and low pH. For LM-pectin with intermediate DE values, typically about 40%, pectin macromolecules could, however, interact with sucrose and other mono- and disaccharides in highly concentrated media, such as glucose syrups, because these tend to dehydrate the pectin macromolecules in solution. The variety of behaviours reported above for only three polysaccharides explain the abundant literature on ternary systems: water–protein–polysaccharide.

While the microstructure of elaborated food, especially food foams, is mainly governed by the interactions between proteins and polysaccharides from the point of view of formulation, it must be mentioned that the microstructure of food is also widely affected by mechanical and heat treatments (Walkenström, Nielsen, Windhab, & Hermansson, 1999). These have been often disregarded in the literature on ternary systems, but they have often been studied on real food media. For example, mechanical treatments are of utmost importance in foaming operation in which bubbles are formed through destabilization of the primary microstructure of the raw material, but need the formation of a new stable network in order to ensure the shelf life of the porous structure. This is the reason why the influence of formulation should not be studied separately from the operating conditions, particularly for foaming operation. Indeed, industrial foaming operation differs widely from laboratory tests. In the food industry, foaming is carried out under continuous flow conditions, at constant gas-to-liquid flow rate, which imposes the maximum gas fraction, whereas laboratory tests are conducted in kitchen mixers and lead to highly aerated, but unstable products. Specific research on continuous foaming operation started in the 1990s (Djelveh & Gros, 1995; Hanselmann & Windhab, 1999). One can distinguish the experimental contributions that dealt with model media (Balerin et al., 2007; Hanselmann & Windhab, 1999; Müller-Fischer, Suppiger, & Windhab, 2007; Narchi, Vial, & Djelveh, 2007) from those that involved real food and models close to real food products (Bouaouina et al., 2005; Thakur, Vial, & Djelveh, 2003, 2005; Vial, Thakur, Djelveh, & Picgirard, 2006; Vial, Thakur, Pérez Quintáns, Djelveh, & Picgirard, 2006). Foaming was shown to constitute an illustration of product-oriented engineering, as described by Charpentier (2000, 2002). Several works demonstrated the key role of the geometry of the foaming device and of operating conditions, such as rotation speed and residence time on overrun and bubble size distribution (Labbafi, Thakur, Vial, & Djelveh, 2007; Thakur et al., 2003, 2005). These authors also attempted to quantify the influence of formulation on bubble size distribution through physicochemical parameters, such as viscosity and surface tension, using a dimensionless Weber number that derives from the capillary number used to describe the break-up of a single bubble/drop in the laminar regime

(Grace, 1982; Walstra, 2003). Such an approach was often successful for a defined recipe, but could not be generalised because it did not account for dynamic surface properties, such as interfacial viscosity and elasticity, as well as matrix elasticity (Flumerfelt, 1972, Williams, Janssen, & Prins, 1997).

Recently, Narchi et al. (2007) attempted to develop highly viscous Newtonian model foods to investigate the influence of the physicochemical properties of the matrix, including viscosity, elasticity and surface tension, on continuous foaming operation under laminar flow conditions. This model food was defined in order to include the minimum variety of ingredients for making continuous foaming possible, while maintaining a Newtonian behaviour. It contained glucose syrup to ensure high viscosity and milk proteins as foaming agents, either a whey protein isolate (WPI) or Na-caseinates. In this work, the objective is to better understand the effect of the interactions between proteins and polysaccharides on the viscosity, the elasticity and the surface tension of these model foods, as well as their impact on the continuous foaming operation in laminar flow conditions. The effect of the addition of three polysaccharides, namely guar, xanthan and LM pectin, are studied using rheometry, tensiometry and continuous foaming experiments. The interactions between polysaccharides and proteins are discussed and compared using experimental data obtained with food models including either proteins or polysaccharides. The aim is also to establish relationships between the physicochemical properties of the model foods, the process conditions and the end-use properties of the foams, such as overrun, bubble size distribution and shelf life.

2. Materials and methods

2.1. Products

For all model foods, a glucose syrup solution (Glucidex IT21, Roquette Frères, France) in which glucose powder concentration allowed to vary the viscosity, η , was used as the matrix. A relationship between η , syrup concentration (w_s , expressed in %w/w) and temperature (T) was established in a previous work (Narchi et al., 2007)

$$\log[\eta(T)] = -4.01w_s + 18.4 \exp(5.85w_s) \frac{1}{T} \quad (1)$$

with $283 \text{ K} \leq T \leq 298 \text{ K}$ and $50\% \leq w_s \leq 70\%$. In this work, η was typically 1 Pa s for glucose syrups before the addition of other ingredients, except otherwise mentioned. The interfacial properties of models were modified by the addition of 2% w/v commercial milk proteins: either WPI (Protarmor 865, Armorproteins, France; including more than 90% w/w proteins in which about 75% w/w corresponded to β -lactoglobulin) or Na-caseinates (α 116, Sous-sana, France; including 88% w/w proteins). The interfacial properties of WPI were already described in Rouimi et al. (2005). In order to study the effect of polysaccharides on

their foaming properties, three polysaccharides were added to the glucose syrup solutions: guar (Meypro® Guar Csa M-100), xanthan (Grinsted® Xanthan 80, Danisco, Denmark) and a non-amidated pectin of DE ≈ 38% (Unipektine-LM OF 300C, Cargill Inc., USA). These polysaccharides were selected because they cover different types of properties, as described in Section 1. The objective was to keep the viscosity of model foods Newtonian at the shear level of foaming operation, which limited the addition of polysaccharides at 0.1% w/v.

All models used in this work were prepared using a high-speed mixer (UMC-5, Sympak Group, Germany) at 25 °C and under vacuum (20 Pa). They were kept 24 h at ambient temperature to ensure the full hydration of proteins and polysaccharides, as well as the development of interactions between proteins, polysaccharides and molecules of glucose syrup. In all model foods, no apparent phase separation was observed. The pH was always 6.8, regardless of the addition of proteins and polysaccharides.

2.2. Foaming operation

Gas dispersion was carried out in the narrow annular gap unit described by Djelveh and Gros (1995) and used in previous works (Thakur et al., 2003, 2005; Thakur, Vial, Djelveh, & Labbafi, 2004). It consisted of a jacketed stainless steel cylindrical column (410 mm length and 35 mm diameter) equipped with three four-flat-right-angled-blade impellers (rotor–stator gap: 1 mm). Experiments were carried out under atmospheric pressure. The jacket allowed to maintain the temperature at 25 °C for all experiments using a WKL-600 thermocryostat (Lauda France, France). Rotation speed, N , was varied continuously from 400 to 1600 rpm using a speed-controlled IK LaborTechnik RE-16 engine, while the torque between the shaft and the impeller was measured during foaming using an IK MR-D1 device (Ika-Werke GmbH, Germany). Gas and liquid phases were introduced separately from the bottom of the column using a mass flowmeter (Emerson Brooks Inst., USA) and a peristaltic pump (Cole-Parmer Instr. Co., USA), respectively. Gas flow rate (G) was 10 mL/min, while liquid flow rate (L) was fixed at 30 mL/min for all experiments. Steady-state conditions were assumed when both torque and the density (i.e. overrun) of the foamed product at the column exit were constant over time.

Torque (C) measurements allowed to determine the process viscosity (μ), which corresponds to the apparent viscosity of the gas–liquid dispersion during foaming. This was used in order to avoid confusion with the viscosity of the model food before foaming η . μ was estimated using a Couette analogy based on a “virtual Couette geometry” (Thakur et al., 2004). This methodology consists in using the foaming device as a rheometer with torque measurements on the shaft of the impeller at controlled rotation speed. Thakur et al. (2004) defined a virtual Couette geometry of same stator diameter (35 mm) and impeller length ($L_0 = 19.5$ cm) as the foaming device. The virtual

internal cylinder diameter was calculated in order to require similar power input as the four-flat-right-angled-blade impellers at the same rotation speed. Thakur et al. (2004) found that the average shear rate, $\dot{\gamma}$, during foaming could be deduced using

$$\dot{\gamma} = K_S N \quad (2)$$

in which the dimensionless shear rate constant was $K_S = 51 \pm 1$. Using Eq. (2), shear rate ranged between 340 and 1360 s^{−1} in this work when N varied from 400 to 1600 rpm. The process viscosity, μ , during foaming could be deduced from momentum balance at a particular radius, r_0 , in the virtual geometry

$$\mu = \frac{C}{2\pi r_0^2 L_0 K_S N}. \quad (3)$$

Thakur et al. (2004) estimated $r_0 = 16.3$ mm for the present foaming device and showed a good agreement between predicted and measured viscosities, both for Newtonian and power-law fluids. Eq. (3) applies in the narrow annular gap column, provided the Reynolds number based on μ is lower than 20 (Thakur et al., 2004), which was always verified in this work when the viscosity of model foods verified $\eta \geq 1$ Pa s. This ensured that laminar flow conditions prevailed during foaming, regardless of operating conditions.

2.3. Measuring techniques

Model media were characterized in terms of overrun, rheological and interfacial properties. Their viscosity, η , and first normal stress difference, N_1 , were measured under flow conditions in the range of shear rate of interest of foaming operation, i.e. 10–1000 s^{−1} at operation temperature of foaming (25 °C). A stress-controlled rheometer (SR-5 from Rheometric Scientific, USA) equipped with a 40 mm plate–plate geometry was used with 0.5 mm gap, together with a Peltier circulator for temperature control. These measurements could be used to estimate the Weissenberg number that compares normal “elastic” forces to viscous forces for viscoelastic media

$$Wi = \frac{N_1}{2\eta\dot{\gamma}}. \quad (4)$$

At low deformation, the elastic (G') and viscous (G'') moduli as well as the complex viscosity, η^* , were obtained in the oscillatory mode under similar conditions using either strain sweep test at 1 Hz in the 1–100% strain range, or frequency sweep test at 2% strain in the 0.1–10 Hz domain. Surface tension, σ , was measured using a K12 tensiometer (Krüss GmbH, Germany) and Wilhelmy's plate method at 25 °C. Measurements without dilution were limited to 1 h as σ did not vary significantly after 30 min. Rheological and surface tension measurements were done in triplicate.

Foams were characterized in terms of overrun, bubble diameter and stability over time. Overrun, ϕ , is defined as

the volume expansion ratio due to the gas phase in the matrix. It can be estimated using densimetry on the basis of

$$\phi = \frac{\rho_L - \rho_F}{\rho_F} \quad (5)$$

in which ρ_L and ρ_F are the respective densities of the matrix and the foam. These were measured as the mass-to-volume ratio of these materials using a beaker of known volume. For statistical purpose, these measurements were replicated at least three times. Overrun could be compared with the maximum overrun, ϕ_{\max} , value resulting from a mass balance on the gas phase under steady-state conditions

$$\phi_{\max} = \frac{G}{L}. \quad (6)$$

Total incorporation of the gas phase was achieved only when $\phi = \phi_{\max} = 0.33$ in this work. This value is typical of many elaborated foods, such as fruit foos, vegetable and fish mousses, pâtés....It presents also the advantage to enhance the role of the matrix on foam formation and stability at the expense of bubble–bubble interactions. For measuring bubble size and distribution in foams, a fraction of the foamed product from the exit of the column was introduced in an on-line image analysis system based on optical microscopy, using a camera mounted on an inverted microscope (Axiovert-25, Carl Zeiss Jena GmbH, Germany). The commercial software package Image Pro + 4.01 (MediaCybernetics, MD, USA) was used to measure the diameter of individual bubble, d_i , and to build an estimation of the bubble size distribution. The mean bubble size was expressed in terms of Sauter mean diameter (d_{32}), which corresponded to the surface-average diameter of at least 500 bubbles from three different samples

$$d_{32} = \frac{\sum d_i^3}{\sum d_i^2}. \quad (7)$$

As the main destabilization mechanism was bubble creaming, foam stability over time was quantified by visual observation on samples stored at 25 °C. Long-term stability was measured, using the minimum time at which a drained liquid layer of 1 mm thickness could be observed at the bottom of storage containers. Stability varied from less than 1 h to several days.

Finally, d_{32} was related to the geometry of the foaming device and to process conditions using the dimensionless laminar Weber number, We , which links d_{32} to operating conditions (N) and physicochemical properties of the matrix (η and σ). We was expressed as

$$We = \frac{\mu(K_s N) d_{32}}{\sigma}. \quad (8)$$

When the equilibrium bubble size was obtained, this number was often shown to be equal to a critical Weber value, We_C , which was a constant for WPI-stabilized foams: in the literature, We_C was usually between 0.3 and 0.8 as a function of recipe, pH and mixer geometry (Balerin et al., 2007; Djelveh & Gros, 1995; Thakur et al., 2003). These values were also in good agreement with the results of Williams et al. (1997) for a single drop stabilized by WPI. Eq. (8) was also successfully applied by Jansen, Agterof, and Mellema (2001) for concentrated emulsions, by Hanselmann and Windhab (1999) for foams using offline measurements of the foam viscosity and by Narchi et al. (2007) on the basis of an estimation of the process viscosity μ (Eq. (2)).

3. Analysis of model foods properties

3.1. Results

Three types of model foods were used to study the influence of the interactions of proteins and polysaccharides. The matrix consisted of a Newtonian glucose syrup with a viscosity $\eta = 1.0 \pm 0.05$ Pa s between 10 and 10^3 s⁻¹ and a surface tension σ about 70 mN/m, close to that of tap water (Table 1). These model foods were, respectively: a matrix with polysaccharides only, a matrix with proteins only and a matrix in which proteins and polysaccharides were mixed together and could interact.

3.1.1. Model food with polysaccharides only

In this section, 0.1% w/v polysaccharides were added in the 1 Pa s glucose syrup. The surface tension of the syrup was not significantly affected by the addition of any of the three polysaccharides (Table 1). Conversely, the addition of the three polysaccharides induced three different effects

Table 1
Summary of the surface tensions (σ) and of the rheological data (η and Wi) with their range of validity ($\dot{\gamma}$) for the model foods studied in this work

	η (Pa s)	Wi (Eq. (5))	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	σ (mN m ⁻¹)
Glucose syrup	1.0	Inelastic	10–10 ³	70
+ 2% WPI	1.35	Inelastic	10–10 ³	49
+ 2% Na-caseinates	1.5	Inelastic	10–10 ³	44
+ 0.1% guar	1.1	Inelastic	10–10 ³	70
+ 0.1% guar + 2% WPI	1.4	Inelastic	10–10 ³	49
+ 0.1% xanthan	1.9	0.2	10 ² –10 ³	70
+ 0.1% xanthan + 2% WPI	2.3	1.0	3 × 10 ² –10 ³	49
+ 0.1% pectin	1.8	Inelastic	10 ² –10 ³	70
+ 0.1% pectin + 2% WPI	2.4	Inelastic	3 × 10 ² –10 ³	49
+ 0.1% pectin + 2% Na-caseinates	1.9	Inelastic	10–10 ³	44

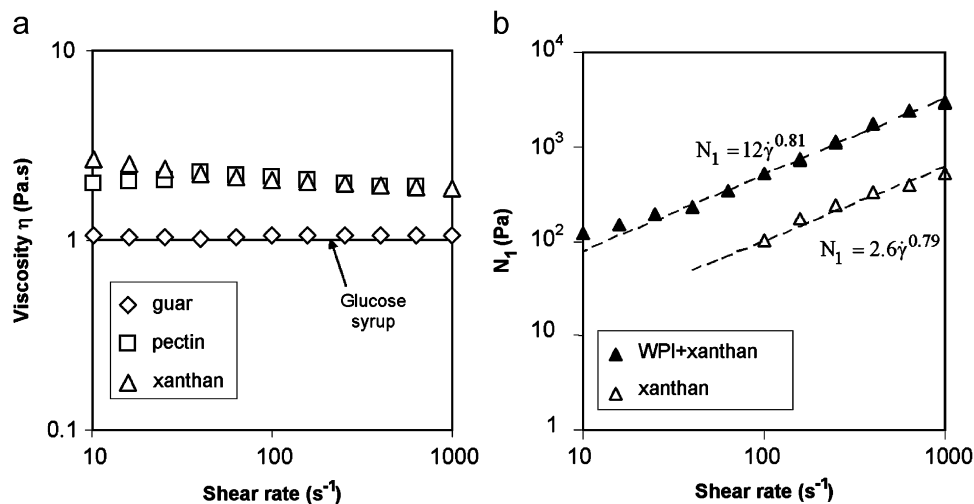


Fig. 1. Effect of the addition of 0.1% w/v polysaccharides on flow curves in a 1 Pa s glucose syrup (a) and evolution of N_1 for xanthan and xanthan + 2% w/v WPI recipes (b).

on the rheological properties of this matrix. First, the addition of 0.1% w/v guar in the syrup did not change the Newtonian behaviour of the matrix and the viscosity, η , was about 1.1 Pa s (Fig. 1a). The addition of 0.1% w/v xanthan doubled approximately the viscosity of the matrix; the flow curve was slightly shear-thinning, but exhibited a Newtonian plateau in the region of shear rate of foaming operation, with $\eta \approx 2.0$ Pa s above 300 s^{-1} (Fig. 1a). The presence of measurable first normal stress difference N_1 between 10^2 and 10^3 s^{-1} confirmed this assumption; in this region, N_1 could be roughly fitted using a power-law model as a function of shear rate $\dot{\gamma}$: $N_1 = 2.6\dot{\gamma}^{0.79}$ (Fig. 1b). Using this equation, the dimensionless Weissenberg number, Wi , (Eq. (8)) was nearly constant, about 0.2. It was lower than 1, which showed that viscous behaviour prevailed under shear flow. The addition of 0.1% w/v LM-pectin in the glucose syrup exhibited a flow curve with a Newtonian trend, approximately confounded with that of xanthan (Fig. 1a), but without any measurable N_1 values, which means that the non-amidated LM pectin with $DE \approx 38\%$ did not exhibit a gelling behaviour in glucose syrup.

These results were also validated by oscillatory measurements using the G''/G' ratio, denoted loss tangent or $\tan \delta$, which measures the viscoelasticity at low deformation: when $\tan \delta$ tends to infinity, the fluid is purely viscous while it tends to 0 for an elastic solid. In this work, $\tan \delta$ was higher than 20 with guar, around 10 with pectin and between 3 and 6 for xanthan, both in strain sweep tests and in frequency sweep tests (data not shown). Nevertheless, models with pectin exhibited surprising trends: flow curves could be replicated on different samples, but not repeated on the same sample because an increase of viscosity was observed after each run, which seemed characteristic of a time-dependent behaviour. This increase corresponded apparently to the crystallisation of the mixture due to pectin dehydration in the presence of air. Oscillatory

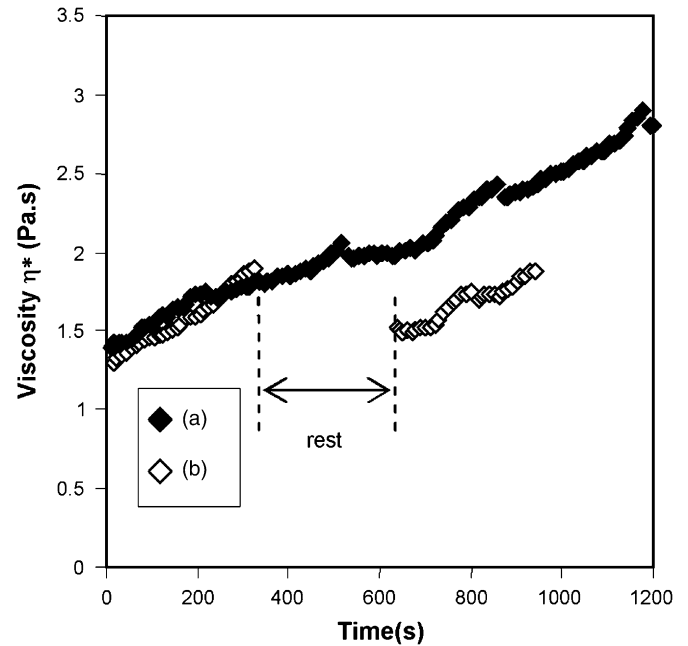


Fig. 2. Oscillatory tests versus time at constant strain and frequency ($10^4\%$; 1 Hz) for the 0.1% w/v pectin recipe: (a) one period of 1200 s and (b) two periods of 300 s separated by a rest period of 300 s.

experiments versus time at high strain $\gamma = 10^4\%$ and 1 Hz (i.e. in the non-linear viscoelastic region) were carried out to validate these results that were not observed previously on other formulations. Fig. 2 illustrates the experimental data and shows the continuous increase of complex viscosity, η^* , as a function of time, but also the key influence of shear that could be reduced when a rest period was applied. Indeed, in a rest period, only the border of the samples under the plate could crystallise and this thin layer could be easily broken when shear was applied again. Conversely, when shear was applied without rest, the small crystallised clusters formed near the border were

continuously mixed under the plate of the rheometer, which explained the larger increase of complex viscosity.

3.1.2. Model food with proteins only

In this section, 2% w/v milk proteins were added in the 1 Pa s glucose syrup. The addition of WPI did not change the Newtonian behaviour, but viscosity increased to $\eta = 1.35$ Pa s (Fig. 3a), while surface tension was decreased by the addition of whey proteins to $\sigma \approx 49$ mN/m (Table 1). When WPI was replaced by 2% w/v Na-caseinates in a 1 Pa s glucose syrup, the model remained Newtonian, but viscosity increased up to 1.5 Pa s (Fig. 3b), which was only slightly higher than with WPI. Conversely, surface tension decreased to lower values than with WPI, at about 44 mN/m (Table 1), which is in agreement with literature data on this protein in water (Rouimi et al., 2005).

3.1.3. Model food with protein–polysaccharide mixtures

In this section, 2% w/v milk proteins and 0.1% w/v polysaccharides were added in the 1 Pa s glucose syrup. The simultaneous addition of WPI and polysaccharides did not change significantly the surface tension obtained in Section 3.1.2 without polysaccharides, as σ was governed by WPI. On viscosity, the influence of the addition of 0.1% w/v guar was similar to that illustrated previously without WPI in Section 3.1.1: guar increased only slightly the viscosity, from 1.35 to 1.4 Pa s (Table 1), but the formulation remained Newtonian (Fig. 3a). Conversely, the addition of xanthan and pectin lead to a shear-thinning behaviour with a plateau region at high shear rate (Fig. 3a). This shear-thinning behaviour was more pronounced with pectin than xanthan. In the range of shear rate of interest of foaming operation (above 300 s^{-1}), a Newtonian approximation could still be applied to model foods for both polysaccharides. In this range of $\dot{\gamma}$, η was a bit higher with pectin than with xanthan (Table 1). However, N_1 measurements showed that the presence of WPI with

xanthan increased the matrix elasticity under shear flow by a factor 5 in comparison to xanthan without proteins, which is characteristic of a pronounced viscoelastic behaviour (Fig. 1b). As in Section 3.1.1, the first normal stress difference could be fitted by a power-law model $N_1 = 12\dot{\gamma}^{0.81}$ with nearly the same exponent as without WPI (Fig. 1b). As a result, Wi (Eq. (5)) was again nearly constant, but around 1 (Table 1), which is characteristic of a pronounced viscoelastic behaviour. For pectin, the time-dependent behaviour leading to solidification under shear appeared as in Section 3.1.1 and was not affected by WPI, although the first normal stress differences N_1 were still not measurable. Oscillatory measurements confirmed these results. With WPI+pectin mixtures, glucose syrups exhibited $\tan \delta$ values between 3 and 5, while $\tan \delta$ fell to the range 1–3 with WPI+xanthan, which highlights the elastic behaviour of WPI–xanthan mixtures in glucose syrup even at low deformation.

When 0.1% pectin was added to Na-caseinates, the surface tension governed by Na-caseinates was not modified (Table 1); viscosity increased up to 2 Pa s, but flow curves still exhibited Newtonian trends without measurable N_1 values (Fig. 3b) and the time-dependent behaviour observed in Fig. 2 was reduced. The absence of shear-thinning trends and the reduced time-dependent behaviour with pectin–caseinates mixtures highlight the differences between Na-caseinates and WPI.

3.2. Discussion

The main results of Section 3.1 are summarised in Table 1 for comparison purpose. For proteins, the difference between WPI and Na-caseinates in glucose syrup remained limited. Na-caseinates induced a further increase of viscosity and a further decrease of surface tension. In both cases, the values of surface tension were, however, close to those measured in water for 2% w/v proteins,

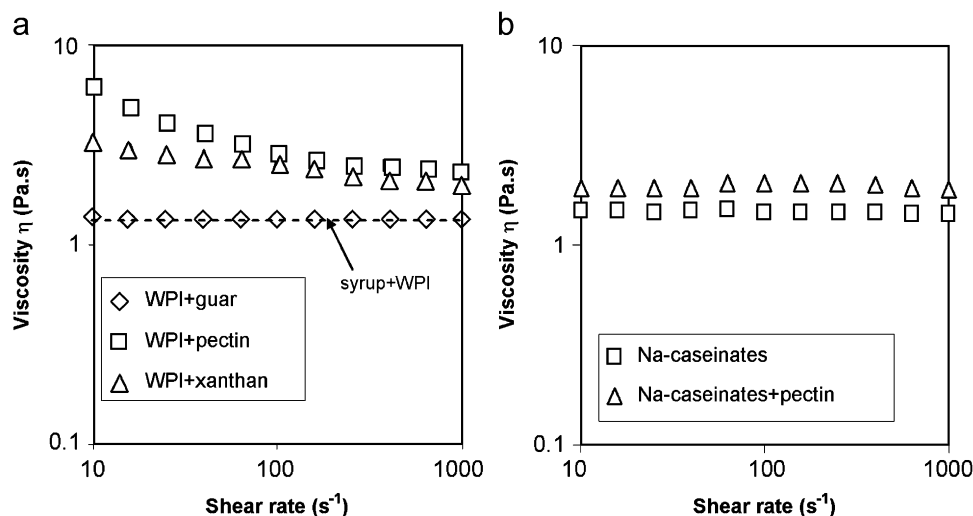


Fig. 3. Effect of the addition of 0.1% w/v polysaccharides on flow curves: (a) in a 1 Pa s glucose syrup + 2% w/v WPI and (b) in a 1 Pa s glucose syrup + 2% w/v Na-caseinates with and without 0.1% w/v pectin.

which confirms the weak influence of glucose syrup on σ . Similarly, the interactions between the syrup and proteins remained weak in the matrix for both proteins. This appeared clearly by analysing viscosity data: an increase of dry weight of glucose syrup of 2% w/v (Eq. (1)) would have lead to far higher η values than the addition of 2% w/v proteins. The interfacial properties of polysaccharides were weak, as expected. Even without proteins, polysaccharides did not change significantly σ . In protein–polysaccharide mixtures, proteins were always shown to be the most surface-active agents and to govern surface tension (Table 1).

Polysaccharides exhibited a stronger influence on rheological properties, as expected. Table 1 shows that the addition of 0.1% guar in glucose syrup with or without proteins never modified drastically the viscosity of the matrix: η increased only slightly from 1.0 to 1.1 Pa s without WPI, and from 1.35 to 1.4 Pa s with WPI, respectively. Roughly, the viscosity was similar to the value obtained by an increase of 0.1% w/v dehydrated glucose syrup in the solution predicted by Eq. (1). As a result, guar macromolecules did not seem to interact with each other, first because of their low concentration, but also because their molecular structure presents probably a good affinity with glucose, maltose and other oligosides of the matrix. Similarly, guar exhibited apparently only a weak interaction with proteins and co-solubility seemed to prevail, probably because guar is a neutral macromolecule. For xanthan, the higher viscosity and the slight viscoelastic behaviour reported in Table 1 could be attributed to the rigidity of xanthan chains and to their negative charge that enhanced the ability of xanthan to form a network through hydrogen bonds in a concentrated matrix exhibiting a low ionic strength. This was confirmed by the fact that normal stress differences N_1 were measurable with 0.1% w/v xanthan in the matrix, while they were not for 0.1% w/v xanthan in water. With WPI, these trends were enhanced, especially the viscoelastic behaviour at high shear (Fig. 1b). It seems that the incompatibility between xanthan and WPI at pH 6.8, resulting both from electrostatic and steric interactions, enhanced the formation of a xanthan network.

Contrary to guar and xanthan, pectin is a weaker thickening agent because of its lower molecular weight. The high viscosity levels observed in Table 1 highlighted the presence of interactions between pectin and glucose syrup. Although no gel structure could be observed (which was expected for non-amidated LM pectin of 38% DE without the addition of calcium cation), the time-dependent behaviour was due to interactions of pectin with sugar and similar solutes that tend generally to dehydrate the pectin molecules in solution and favour crystallisation. At high dry matter, when there was less water available to act as a solvent for pectin macromolecules, the tendency of the pectin–glucose syrup system to solidify was consequently enhanced. In the presence of 2% WPI, η at 10 s^{-1} was about twice as high as that with xanthan, which confirmed

additional interactions between pectin, WPI and glucose syrup. Actually, WPI probably enhanced the interaction between glucose syrup and pectin because of the electrostatic repulsion between WPI and pectin at pH 6.8 and low ionic strength. On the contrary, the simultaneous presence of Na-caseinates and pectin provided a viscosity similar to that of a model with 0.1% w/v pectin without proteins (Table 1). This demonstrates that these proteins and polysaccharide did not interact and even reduced the interactions between pectin and the glucose syrup if the increase in dry matter is accounted for. This was confirmed by the decrease of time-dependent behaviour of pectin–glucose syrup mixtures with Na-caseinates. With caseinates, the amount of Na^+ cations released in the matrix could screen the effect of electrostatic forces between proteins and polysaccharide and explain that proteins did not reinforce the interactions between glucose syrup and pectin. Pectin solubility in water could even be enhanced by salting-in effect resulting from Na^+ cations, which could explain the reduced interactions between pectin and sugars. Consequently, not only Na-caseinates and pectin were probably co-soluble in the matrix, but pectin solubility could be increased by Na-caseinates.

As a conclusion, the addition of proteins and polysaccharides in a 1 Pa s glucose syrup has shown two main trends. First, surface tension is not modified by polysaccharides and these do not compete at the air–water interface. The interfacial properties of polysaccharide mixtures will therefore be similar to those of matrix with proteins and the influence of polysaccharides on foaming operation will mainly stem from their influence on the continuous phase, especially on matrix viscosity and elasticity. Then, specific interactions between glucose syrup, proteins and polysaccharides have been highlighted. These include co-solubility without interactions (guar), the formation of a viscoelastic network (xanthan) and a time-dependent behaviour (pectin) due to ternary interactions between polysaccharides, proteins and sugars, the extent of which can be modified by changing the nature of proteins. The differences observed between WPI and Na-caseinates with pectin illustrate particularly the key role of protein–polysaccharide interactions on the physicochemical properties of highly viscous model foods. The influence of these interactions on foaming operation is studied in Section 4.

4. Analysis of foaming experiments

4.1. Foaming of model foods with polysaccharides only

Foaming was conducted under steady-state flow conditions for models with 1 Pa s glucose syrup including 0.1% w/v of one of the three polysaccharides. First, formulations including guar and xanthan were unable to incorporate the gas phase, regardless of rotation speed. For xanthan, blow-by was observed, which corresponded to an intermittent slug flow regime (Narchi et al., 2007; Taitel & Dukler, 1976). Guar seemed to make gas dispersion even more

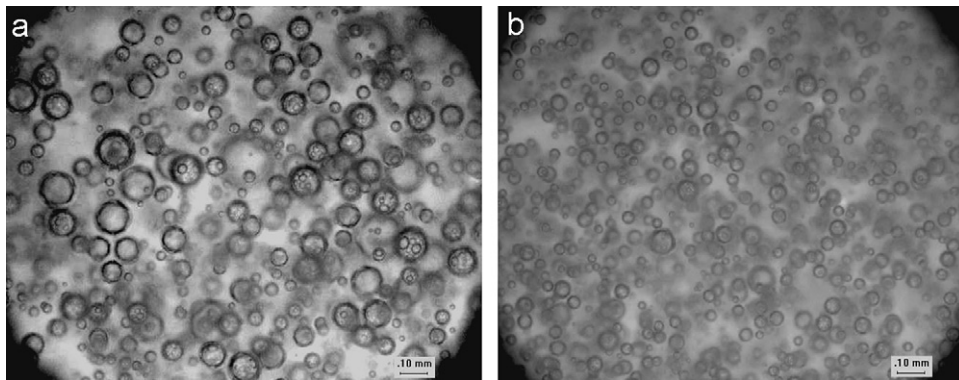


Fig. 4. Images of bubble distribution in pectin + glucose syrup foams for (a) $N = 400$ rpm and (b) $N = 1600$ rpm.

Table 2

Evolution of Sauter diameter d_{32} and standard deviation σ_d as a function of rotation speed (rpm) for a glucose syrup ($\eta = 1.5$ Pa s) and a glucose syrup + pectin formulation ($\eta = 1.8$ Pa s)

N (rpm)	Glucose syrup		Glucose syrup + pectin	
	d_{32} (μm)	σ_d (μm)	d_{32} (μm)	σ_d (μm)
400	59	23	66	22
800	46	17	55	17
1200	49	14	40	12
1600	46	14	41	10

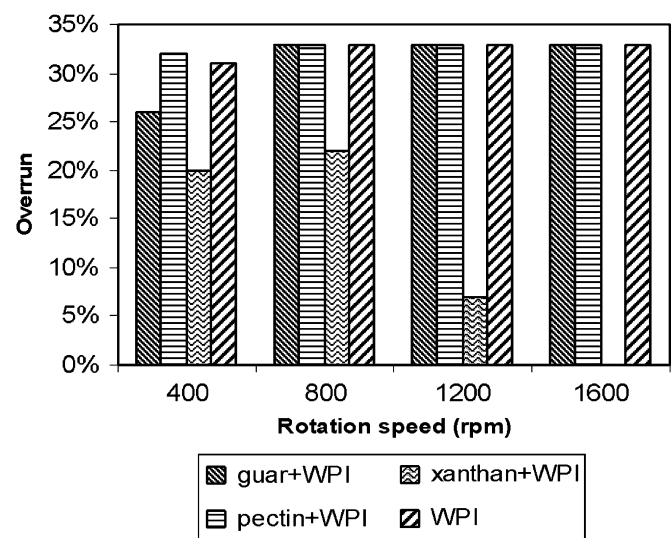


Fig. 5. Overrun values in formulations including WPI as a function of rotation speed.

difficult because a stratified flow was observed in the horizontal pipe at the outlet of the foaming device (Taitel & Dukler, 1976). Conversely, a total incorporation of the gas phase was observed with pectin, whatever the rotation speed between 400 and 1600 rpm. As a result, the theoretical overrun ($\phi = 33\%$) was always achieved. Images of bubbles are reported in Fig. 4. Bubble size distributions were always monomodal and the average bubble diameter decreased significantly when N was increased from 400 to 1200 rpm, while it remained constant for a further increase in rotation speed (Table 2). These trends are also illustrated by Fig. 4. Table 2 shows also that the width of the bubble size distribution, estimated by the standard deviation σ_d , decreased when N was increased. Bubble stability was however limited to a few hours, probably because of the high d_{32} values.

4.2. Foaming of model foods with WPI

Experimental data on overrun measured during continuous foaming of all model foods including WPI are reported in Fig. 5. Similarly, average diameters d_{32} are summarised in Table 3. Without polysaccharides, total gas incorporation ($\phi = 33\%$) was obtained for all rotation speeds, except at 400 rpm as $\phi = 31\%$, which remained however high enough to avoid blow-by (Fig. 5). The average bubble diameter was between 16 and 19 μm and it decreased slightly when rotation speed was increased. Stability was limited to a few hours and did not vary

significantly with N . With guar, similar results were obtained. The maximum overrun was achieved except at 400 rpm ($\phi = 26\%$), average bubble sizes did not significantly differ from those measured without guar and stability was not modified. For xanthan, far different results were observed. A total incorporation of the gas phase could never be achieved and overrun was limited to $\phi = 22\%$ for 800 rpm. Additionally, overrun decreased when rotation speed was increased and blow-by appeared when N was higher than 800 rpm (Fig. 5). Bubble diameters values were reported to be constant, about $13 \pm 1 \mu\text{m}$ (Table 3), which is however lower than those obtained without xanthan. Foam stability was poor, limited to less than 1 h. With pectin, models always lead to total gas dispersion, as pectin without WPI (Section 4.1). However, WPI + pectin models allowed to obtain far lower bubble sizes than with pectin alone: d_{32} passed from 50 μm (Table 2) to 15 μm (Table 3). Fig. 6 shows images of bubbles that can be compared with Fig. 4. At 400 rpm, pectin improved overrun in comparison to foams with WPI only (Fig. 5). Similarly, bubble diameters decreased in comparison to WPI foams without pectin, but only

Table 3

Evolution of Sauter diameters of foams d_{32} for WPI formulations based on a 1 Pa s glucose syrup with and without polysaccharides

N (rpm)	d_{32} (μm)				
	WPI	WPI + guar	WPI + xanthan	WPI + pectin	WPI ($\eta = 1.8 \text{ Pa s}$)
400	19	20	14	15	13
800	19	17	14	15	15
1200	17	14	12	15	15
1600	16	16	13	15	15

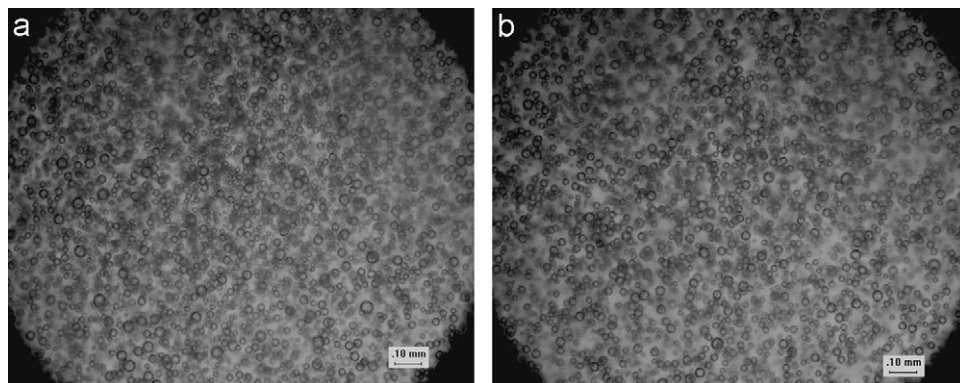
Comparison with a glucose syrup + WPI formulation of viscosity $\eta = 1.8 \text{ Pa s}$.Fig. 6. Images of bubble distribution in WPI + pectin foams for (a) $N = 800 \text{ rpm}$, (b) $N = 1200 \text{ rpm}$.

Table 4

Overrun and d_{32} values for foams using a 1 Pa s glucose syrup with Na-caseinates and Na-caseinates–pectin mixtures

N (rpm)	Overrun (%)		d_{32} (μm)	
	Na-caseinates	Na-caseinates + pectin	Na-caseinates	Na-caseinates + pectin
400	23	7	26	67
800	20	16	18	18
1200	10	14	16	22
1600	<5	8	–	18

slightly: d_{32} passed from 18 to $15 \mu\text{m}$ (Table 3). The key points with WPI–pectin mixtures were that d_{32} seemed independent of rotation speed (Table 3) and that foam stability was improved to 1 week.

4.3. Foaming of model foods with Na-caseinates

When WPI was replaced by Na-caseinates in glucose syrup, results showed that the models did not allow total gas incorporation, contrary to WPI. The maximum overrun value obtained was $\phi = 23\%$ at low rotation speed (400 rpm) and this value decreased when the rotation speed increased (Table 4). Bubble diameters d_{32} were however close to those obtained in Section 4.1 with WPI and they decreased when N was increased. The addition of pectin did not improve gas incorporation and overrun values were far lower than with pectin only (Section 4.1) and with WPI–pectin mixtures (Fig. 5). When a minimum gas phase was incorporated ($\phi > 10\%$), bubble diameters were

around $20 \mu\text{m}$ (Table 4). Pectin did not modify foam stability that was poor in both cases, i.e. less than 1 h.

5. Discussion

Without proteins, experimental results could be expected because it is usually not possible to form stable aerated foods without surface-active agent able to stabilise the gas–liquid interfaces. The only surprising result is that the addition 0.1% w/v pectin enabled the formation of stable foams without the need for proteins. This could be related to the time-dependent rheological behaviour reported in Section 3.1.1 for LM-pectin in glucose syrup (Fig. 2). Indeed, the solidification of the matrix in the presence of air induced by the molecular interactions between pectin and glucose or similar co-solutes in water should be able to stabilise bubbles formed by mechanical stirring. This interpretation is supported by the strong influence of rotation speed on bubble size (Table 2). In this case, bubble

formation should be similar to that obtained in glucose syrups without pectin and the bubble stabilisation step should differ. This was confirmed experimentally, using a glucose syrup of viscosity η close to that of the model food with 0.1% w/v pectin. The evolution of ϕ and d_{32} values is reported in Table 2. Although the dispersed gas fraction differed widely in both media (a foam with $\phi = 33\%$ with pectin, while only a gas dispersion was observed with glucose syrup), the data with glucose syrup illustrates the average size of bubbles that can be dispersed in a glucose syrup. As expected, the evolutions of d_{32} and σ_d were similar with and without pectin and the values were close for both models, which corroborates the fact that pectin acted mainly on a delayed stabilisation of air–water interfaces.

With WPI, a minimum rotation speed was necessary for total gas dispersion (higher than 400 rpm), whereas the effect of N on d_{32} was weak. Bubble sizes were always far smaller than in foams obtained without proteins (Table 3), even when the same overrun was achieved ($\phi = 33\%$ with 0.1% pectin in glucose syrup), which confirms the key role of proteins on the stabilisation of air–water interfaces, as expected. The addition of guar did modify neither ϕ , nor d_{32} and foam stability. This is in agreement with the results of Section 3, which showed that guar did not interact with proteins and did not modify significantly the properties of syrup + WPI mixtures, such as viscosity. On the contrary, the addition of xanthan reduced both overrun and bubble size. The decrease of bubble size could be attributed first to the increase of viscosity with xanthan ($\eta \approx 2$ Pa s in Table 1) on the basis of literature data (Balerin et al., 2007). This was validated experimentally by a comparison with a formulation based on WPI in glucose syrup of similar viscosity ($\eta = 1.8$ Pa s). The comparison is reported in Table 3. The resulting foams exhibited similar bubble size $d_{32} = 14 \pm 1$ (Table 3), but the model food with only WPI and $\eta = 1.8$ Pa s provided a total incorporation of the gas phase, which was not the case with xanthan. The poor overrun values obtained with xanthan could be attributed to the high viscoelastic behaviour of the matrix and to the thermodynamic incompatibility between WPI and xanthan. Viscoelasticity is known to make gas dispersion more difficult in the literature (Mighri, Carreau, & Aji, 1998), while the incompatibility tended to repel the interfacial layer of the bubbles from the xanthan network and favoured therefore bubble coalescence. Finally, the addition of pectin reinforced the trends observed with pectin without WPI. First, 33% overrun was always achieved, which constitutes an improvement in comparison to the model food with WPI only at 400 rpm (Fig. 5). Stability was higher than with other WPI-based model foods, which confirms the positive influence of pectin on foam stability due to the time-dependent behaviour of pectin in glucose syrup. Indeed, stability could not be attributed to the shear-thinning behaviour because this was observed both for xanthan and pectin. As for xanthan, the d_{32} values were similar to those of foams based on a

WPI–glucose syrup mixture of similar viscosity, $\eta = 1.8$ Pa s (Table 3). This confirms that bubble sizes in foams based on WPI seem mainly controlled by matrix viscosity, regardless of polysaccharide and operating conditions.

Table 4 confirmed that Na-caseinates were poor foaming agents in comparison to WPI. This agreed with the results of Rouimi et al. (2005), who attributed this result to the low interfacial elasticity that Na-caseinates developed in comparison to WPI. Table 4 confirms also the key role of the time-dependent behaviour of pectin–glucose syrup mixtures on foaming operation. This effect was reported to be reduced in Section 3 in the presence of Na-caseinates. As a result, not only pectin did not improve overrun with Na-caseinates, but overrun and foam stability were also lower than when foaming was applied to a glucose syrup with pectin without proteins.

In summary, experimental data have given evidence that the following conditions were required to achieve the desired overrun and high foam stability:

- The presence of tensioactive agents, such as proteins, to stabilise bubbles during and just after foaming. Although the differences observed between WPI and Na-caseinates could not be explained from our data, our results in glucose syrup agree with data in water from the literature: proteins such as WPI that form elastic, cohesive and stable films inhibit bubble coalescence and improve stability (Jansen et al., 2001; Narchi et al., 2007; Williams et al., 1997).
- A weak matrix elasticity due to its negative role on gas dispersion, which is in agreement with the literature (Flumerfelt, 1972; Mighri et al., 1998);
- A matrix able to provide long-term stability by a time-evolving behaviour. In this work, the solidification of pectin and WPI–pectin in glucose syrup was used, but similar mechanisms could also be found in the literature: for example, tempering to control fat crystallisation in whipped cream (Gravier, Drelon, Boissier, Omari, & Leal-Calderon, 2006), ice recrystallisation in ice cream (Regand & Goff, 2003) or the strengthening of gelatine gels during storage (Anton et al., 2005) have been described.

The last two conditions were governed by polysaccharides in this work.

Contrary to overrun, the mean bubble size seemed less dependent of polysaccharides and more closely linked to matrix viscosity than overrun in Tables 2 and 3. Similarly, another surprising result was that bubble diameters d_{32} depended only slightly on rotation speed with WPI (Table 3). These results could be explained by a Weber number analysis. This analysis was however limited to foaming experiments for which blow-by was not observed, as this method assumes a total dispersion of the gas phase. In Fig. 7a, We (Eq. (8)) is plotted as a function of the ratio η_G/μ in which η_G is the viscosity of the gas phase and μ is defined by Eq. (3). Fig. 7a constitutes a classical plot that

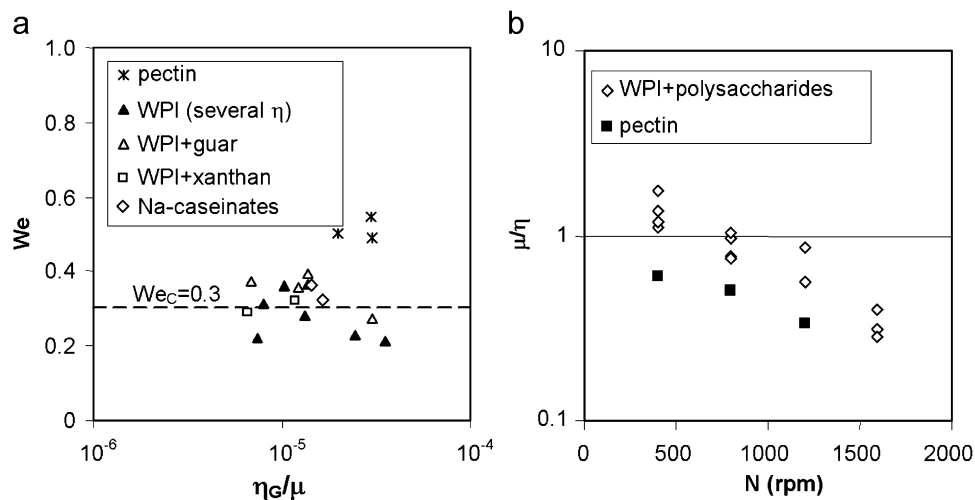


Fig. 7. Evolution of the laminar Weber number We as a function of the η_0/μ viscosity ratio (a) and of the process and matrix viscosity μ/η as a function of rotation speed N (b).

has been often used in the literature to describe the equilibrium size of a single bubble or droplet in flows because it takes into account the viscosity of both phases (Grace, 1982; Walstra, 2003). The results show that the assumption $We = We_C$ is valid with $We_C = 0.3 \pm 0.1$ for recipes including WPI, regardless of polysaccharide and η . This confirms quantitatively the determining role of process viscosity, μ , measured in-line during foaming on d_{32} . The We_C value was also in agreement with previous results (Narchi et al., 2007). With Na-caseinates (with and without pectin), data without blow-by gave We_C values similar to WPI foams (Fig. 7a). This is contrary to the results of Williams et al. (1997) on a single drop in water; these authors found lower We_C values with WPI than caseins because of their different behaviour at the air–water interface, particularly their difference in interfacial elasticity. In this work, it is however probable that this difference of interfacial viscoelasticity is dampened by the high viscosity of glucose syrup. Indeed, experimental results showed that similarly, the influence of viscoelasticity the matrix on We_C was limited. Even with a viscoelastic fluid (WPI+xanthan), We_C was about 0.3, which illustrates that elasticity influenced more overrun (Fig. 5) than bubble size (Table 3). Finally, the small bubble size reduction when N was increased could be explained by the shear-thinning behaviour of foams. Indeed, process viscosity μ exhibited a shear-thinning behaviour (Fig. 7b), which is not surprising if foams are compared with emulsions or suspensions. At constant overrun, μ depended therefore on bubble–bubble interactions, i.e. on bubble size, because the probability of two bubbles to collide increases when d_{32} decreases: as a result, the lowest μ values were reported in pectin formulation without WPI (Fig. 7b) when bubbles presented the highest d_{32} (Tables 2–4).

Without proteins, only the recipe including pectin could be analysed. We_C values were higher, as expected, which denoted a dynamic bubble size equilibrium displaced

towards coalescence. However, We_C had a different meaning in this case: it should measure rather the kinetics of the time-dependent solidification of the matrix that inhibits coalescence than the interfacial equilibrium, which explains the enhanced influence of rotation speed on bubble size. The Weber number analysis with a constant We_C value was, however, able to describe adequately this particular situation, although the critical value was different from that obtained with WPI foams: We_C is between 0.5 and 0.6 in Fig. 7a for pectin without proteins. This result confirmed that the mechanism of bubble stabilisation differed with and without WPI in the presence of pectin, but it illustrates also the robustness of the Weber number analysis in continuous foaming process.

As a conclusion, the formation of stable foams in continuous foaming operation requires to control the competition between gas dispersion (that constitutes a destabilization of gas–liquid interfaces) and stabilisation mechanisms that can be divided into interfacial and bulk mechanisms. When interfacial stabilisation was weak, i.e. without proteins, a rapid bulk stabilisation mechanism was shown to be able to stabilise foams with a bubble size relatively close to that imposed by viscosity when coalescence was inhibited by proteins. Conversely, when stabilisation was too rapid, for example for a viscoelastic matrix, gas dispersion was more difficult. This may also explain qualitatively why the equilibrium size of a single drop under shear flow was reported to increase in the literature in the presence of surfactants like Tween 80 or proteins like caseins, whereas it decreased with globular proteins such as whey proteins (Narchi et al., 2007; Williams et al., 1997). Indeed, surfactants and caseins diffuse towards and stabilise quickly the interfaces, while globular proteins modify gradually the interfacial properties due to a slower succession of mechanisms after adsorption, such as unfolding and surface gelation. Consequently, further attempts to correlate formulation,

physicochemical properties of raw materials, process conditions of continuous foaming operation and end-use properties of foams should be aimed at investigating the kinetics of interfacial stabilisation mechanisms and particularly the impact of protein–polysaccharide interactions. These mechanisms clearly influence overrun, probably because they govern the effectiveness of bubble coalescence in collision. Although they also influence the average bubble size in foams, this parameter may be quantitatively related to the process viscosity measured during foaming and to a dimensionless Weber number.

6. Conclusions

In this work, rheometry, tensiometry and foaming experiments have been carried out to better understand the respective effects of proteins, polysaccharides and protein–polysaccharide mixtures on the physicochemical properties of a highly viscous Newtonian model food and its ability to form stable foams in a continuous foaming operation under laminar flow conditions. Without proteins, only a glucose syrup including pectin was able to incorporate all the gas phase and provide foams owing to a time-dependent solidification behaviour under shear flow that was attributed to pectin dehydration by glucose syrup. By adding proteins without polysaccharides, only WPI solutions were able to form foams with the desired overrun and with far smaller bubbles than without protein addition. The poor foaming ability of Na-caseinates was similar to that observed in water and related to their low interfacial elasticity and viscosity on the basis of the literature. For protein–polysaccharide mixtures, guar did not interact with proteins and the WPI–guar formulation exhibited nearly the same rheological properties and foaming ability as glucose syrup with WPI. Conversely, overrun was reduced in WPI–xanthan mixtures, although bubble size remained small. This may be due to the viscoelastic behaviour of this recipe and to the thermodynamic incompatibility between WPI and xanthan in the matrix. WPI–pectin mixtures exhibited opposite trends and provided abundant foams with an improved stability due to the enhanced ability of WPI–pectin mixtures to solidify after foaming, whereas Na-caseinates inhibited this effect, which led to blow-by. This highlighted the strong influence of protein–polysaccharide interactions during foaming, especially on overrun. On the other hand, bubble diameters depended less on protein–polysaccharide interactions and could be adequately described using an approach involving a laminar Weber number based on the apparent viscosity of the foam during foaming. Consequently, further attempts to correlate formulation, physicochemical properties of raw materials, process conditions of continuous foaming operation and end-use properties of foams should be aimed at including the effect of protein–polysaccharide interactions on the kinetics of interfacial stabilisation, especially in relation to bubble coalescence.

References

- Anton, M., Vaslin, S., Valentini, C., Bréard, C., Georges, C., Riaublanc, A., et al. (2005). Stabilisation of whipped dairy emulsion: Substitution of gelatin by polysaccharide mixtures. *Science des Aliments*, 25, 443–454.
- Balerin, C., Aymard, P., Ducept, F., Vaslin, S., & Cuvelier, G. (2007). Effect of formulation and processing factors on the properties of liquid food foams. *Journal of Food Engineering*, 78, 802–809.
- Beaulieu, M., Turgeon, S. L., & Doublier, J. L. (2001). Rheology, texture and microstructure of whey proteins/low methoxyl pectins mixed gels with added calcium. *International Dairy Journal*, 11, 961–967.
- Bouaouina, H., Labbafi, M., Desrumaux, A., Djelveh, G., Valentini, C., Schorsch, C., et al. (2005). Influence of mix formulation on whipped dairy food properties. *Science des Aliments*, 25, 367–380.
- Bourriot, S., Garnier, C., & Doublier, J. L. (1999). Phase separation, rheology and microstructure of micellar casein–guar gum mixtures. *Food Hydrocolloids*, 13, 43–49.
- Campbell, G. M., & Mougeot, E. (1999). Creation and characterization of aerated food products. *Trends in Food Science & Technology*, 10, 283–296.
- Capron, I., Brigand, G., & Muller, G. (1997). About the native and renatured conformation of xanthan exopolysaccharide. *Polymer*, 38, 5289–5295.
- Charpentier, J. C. (2000). Did you say: Chemical, process and product-oriented engineering? *Oil & Gas Science and Technology*, 55, 457–462.
- Charpentier, J. C. (2002). The triplet molecular processes–product–process engineering: The future of chemical engineering? *Chemical Engineering Science*, 57, 4667–4690.
- Dalgleish, D. G., Goff, H. D., & Luan, B. (2002). Exchange reactions between whey proteins and caseins in heated soya oil-in-water emulsion systems—Behavior of individual proteins. *Food Hydrocolloids*, 16, 295–302.
- Damodaran, S. (2004). Adsorbed layers formed from mixtures of proteins. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9, 328–339.
- Dickinson, E. (1992). *Introduction to food colloids*. Oxford: Oxford University Press.
- Dickinson, E., & McClements, D. J. (1995). *Advances in food colloids*. London: Blackie.
- Djelveh, G., & Gros, J. B. (1995). Estimation of physical properties of foamed foods using energy dissipation in scraped-surface heat exchangers. *Journal of Food Engineering*, 26, 45–56.
- Flumerfelt, R. W. (1972). Drop breakup in simple shear fields of viscoelastic fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11, 312–318.
- Girard, M., & Schaffer-Lequart, C. (2007). Gelation of skim milk containing anionic exopolysaccharides and recovery of texture after shearing. *Food Hydrocolloids*, 21, 1031–1040.
- Gosal, W. S., & Ross-Murphy, S. B. (2000). Globular protein gelation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 188–194.
- Grace, H. P. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14, 225–277.
- Gravier, E., Drelon, N., Boisserie, L., Omari, A., & Leal-Calderon, F. (2006). Consolidation of foams deriving from emulsions by temperature cycling (“tempering”). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 282–283, 360–368.
- Hanselmann, W., & Windhab, E. (1999). Flow characteristics and modelling of foam generation in a continuous rotor/stator mixer. *Journal of Food Engineering*, 38, 393–405.
- Jansen, K. B. M., Agterof, W. G. M., & Mellema, J. (2001). Droplet break-up in concentrated emulsions. *Journal of Rheology*, 45, 227–236.
- Labbafi, M., Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2007). Development of an on-line optical method for assessment of the bubble size and morphology in aerated food products. *Food Chemistry*, 102, 454–465.

- Mighri, F., Carreau, P. J., & Aji, A. (1998). Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow. *Journal of Rheology*, 45, 227–236.
- Müller-Fischer, N., Suppiger, D., & Windhab, E. J. (2007). Impact of static pressure and volumetric energy input on the microstructure of food foam whipped in a rotor–stator device. *Journal of Food Engineering*, 80, 306–316.
- Narchi, I., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2007). Influence of bulk and interfacial properties and operating conditions on continuous foaming operation applied to model media. *Food Research International*, 40, 1069–1079.
- Pal, R. (1996). Rheological properties of mixed polysaccharides and polysaccharide-thickened emulsions. *AIChE Journal*, 42, 1824–1832.
- Regand, A., & Goff, H. D. (2003). Structure and ice recrystallization in frozen stabilized ice cream model systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 95–102.
- Rodd, A. B., Dunstan, D. E., & Boger, D. V. (2000). Characterisation of xanthan gum, solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers*, 42, 159–174.
- Rouimi, S., Schorsch, C., Valentini, C., & Vaslin, S. (2005). Foam stability and interfacial properties of milk protein–surfactant systems. *Food Hydrocolloids*, 19, 467–478.
- Sanchez, C., Zuniga-Lopez, R., Schmitt, C., Despond, S., & Hardy, J. (2000). Microstructure of acid-induced skim-locust bean gum–xanthan gels. *International Dairy Journal*, 10, 199–212.
- Stanley, D. W., Goff, H. D., & Smith, A. S. (1996). Texture–structure relationships in foamed dairy emulsions. *Food Research International*, 29, 1–13.
- Syrbe, A., Bauer, W. J., & Klostermeyer, H. (1998). Polymer science concepts in dairy systems—An overview of milk protein and food hydrocolloid interaction. *International Dairy Journal*, 8, 179–193.
- Taitel, Y., & Dukler, A. E. (1976). A model for predicting flow regime transitions in horizontal and near horizontal gas–liquid flow. *AIChE Journal*, 22, 47–55.
- Thakur, B. R., Singh, R. K., & Handa, A. K. (1997). Chemistry and uses of pectin—A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37, 47–73.
- Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2003). Influence of operating conditions and impeller design on the continuous manufacturing of food foams. *Journal of Food Engineering*, 60, 9–20.
- Thakur, R. K., Vial, Ch., & Djelveh, G. (2005). Combined effects of process parameters and composition on foaming of dairy emulsions at low temperature in an agitated column. *Journal of Food Engineering*, 68, 335–347.
- Thakur, R. K., Vial, Ch., Djelveh, G., & Labbafi, M. (2004). Mixing of complex fluids with flat-bladed impellers: Effect of impeller geometry and highly shear-thinning behavior. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1211–1222.
- Vial, Ch., Thakur, R. K., Djelveh, G., & Picgirard, L. (2006). Continuous manufacturing of a light-textured foamed fresh cheese by dispersion of a gas phase. I. Influence of process parameters. *Journal of Food Engineering*, 77, 1–13.
- Vial, Ch., Thakur, R. K., Pérez Quintáns, A., Djelveh, G., & Picgirard, L. (2006). Continuous manufacturing of a light-textured foamed fresh cheese by dispersion of a gas phase. II. Influence of formulation. *Journal of Food Engineering*, 77, 14–26.
- Walkenström, P., Nielsen, M., Windhab, E., & Hermansson, A. M. (1999). Effects of flow behaviour on the aggregation of whey protein suspensions, pure or mixed with xanthan. *Journal of Food Engineering*, 42, 15–26.
- Walstra, P. (2003). *Physical chemistry of foods*. New York: Marcel Dekker.
- Williams, A., Janssen, J. J. M., & Prins, A. (1997). Behaviour of droplets in simple shear flow in the presence of protein emulsifier. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125, 189–200.
- Zhang, G. Y., & Foegeding, E. A. (2003). Heat-induced phase behavior of β -lactoglobulin/polysaccharide mixtures. *Food Hydrocolloids*, 17, 785–792.
- Zhang, G. Y., Foegeding, E. A., & Hardin, C. C. (2004). Effect of sulfated polysaccharides on heat-induced structural changes in β -lactoglobulin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3975–3981.

Résumé

Les travaux réalisés concernent l'opération de foisonnement en continu. Les résultats ont montré que la modification de la conduite de l'opération lors de l'ajout d'ingrédients dans une formulation doit tenir compte de trois effets à conditions opératoires fixées : l'augmentation de la viscosité de la matrice qui favorise la rupture des bulles mais réduit la capacité à incorporer le gaz ; l'augmentation éventuelle de l'élasticité qui favorise la stabilisation des bulles en inhibant la coalescence, mais rend la rupture plus difficile ; les interactions protéines-polysaccharides qui peuvent favoriser ou défavoriser la stabilisation du gaz. Le rotor-stator n'est pas le disperseur le plus efficace ; son efficacité est proche de celle de la colonne de foisonnement qui permet en plus d'obtenir des bulles plus petites. La méthode d'analyse dimensionnelle permettant le calcul des contraintes à appliquer afin de maintenir d_{32} constant lors de l'extrapolation d'un foisonneur a pu être validée.

Mots-clés : foisonnement, milieu modèle, formulation, procédé, mousse

Abstract

This work relates to the continuous foaming operation. Results showed that the modification of the operation control after the addition of ingredients in the formulation must take into the account three effects for fixed operating conditions: the increase of the matrix viscosity which supports bubbles break up but reduce the capacity of gas incorporation; the possible increase of the elasticity which supports bubbles stabilization by inhibiting the coalescence, but makes the break up more difficult; protein-polysaccharides interactions can support or disadvantage gas stabilization. Rotor-stator is not the most efficient for gas dispersion; its efficiency is very close to that of the foaming column. This allows to obtain smaller bubbles. Analysis based on dimensional method that allows to calculate the shear rate to be applied in order to maintain d_{32} constant during the extrapolation, was validated.

Keywords: foaming, model media, formulation, process, foam